

Efeitos do Hidrogênio em Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex Utilizados na Indústria de Petróleo

Jacqueline Magacho de Farias

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro Metalúrgico.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes.

Rio de Janeiro

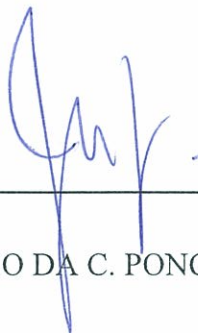
Dezembro 2013

Efeitos do Hidrogênio em Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex Utilizados na Indústria de Petróleo

Jacqueline Magacho de Farias

PROJETO DE GRADUAÇÃO SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE ENGENHARIA METALÚRGICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO METALÚRGICO.

Examinado por:



Prof. JOSÉ ANTÔNIO DA C. PONCIANO GOMES, D.Sc.



Prof. Dilson Silva dos Santos, D.Sc.

Prof. Sergio Souto, D.Sc.

Dedicatória

Aos meus pais, Lucio e Maria Emilia

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais Lucio e Maria Emília pelo apoio incondicional, pela compreensão, incentivo, atenção, carinho, respeito, amor e por toda dedicação dada a mim todos esses anos. Obrigada por tudo, tudo mesmo! Amo muito vocês!

Aos meus familiares, que em momentos em que precisei ali estavam para me apoiar.

As grandes amigas de infância e meus grandes amigos de adolescência pelo apoio, intensa torcida, carinho e por compreenderem minha ausência em encontros, festas e aniversários. Muito obrigada a todos!

As grandes amigos André Albulquerque, Alex Mendes, Gabriela Regina, Wallace Nascimento o maior presente que a faculdade me deu. Obrigada pelo carinho, respeito, compreensão, força, atenção e por todas as nossas noites de muito estudo. Sem vocês seria muito mais difícil! Sou grata a vocês por tornarem essa jornada em muitos momentos divertida e por fazerem com que essa etapa da minha história seja simplesmente inesquecível! Obrigada por tudo! Amo vocês!

A todos que colaboraram direta e indiretamente para a realização do meu trabalho: aos Técnicos dos Laboratórios que foram muito prestativos me ajudando sempre que precisei, ao pessoal do Laboratório de Corrosão por toda ajuda

Ao professor José Antônio da Cunha Ponciano Gomes pela orientação e pelas recomendações objetivas que muito contribuíram para a elaboração e conclusão desse trabalho.

Agradeço a Deus por todos que fizeram parte dessa primeira grande batalha da minha vida, pois sem a força e a compreensão de todos seria muito mais difícil.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica / UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Metalúrgico.

Efeitos do Hidrogênio em Aços Inoxidáveis Duplex e Super Duplex utilizados na Indústria de Petróleo

Jacqueline Magacho de Farias

Dezembro de 2013

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Curso: Engenharia Metalúrgica.

Os aços inoxidáveis especiais são freqüentemente utilizados nas operações de produção de petróleo e de gás. O estudo da corrosão desses materiais, quando estão em ambientes como a água do mar, é de fundamental importância para evitar que tais estruturas sejam deterioradas, levando a possíveis falhas. Por isso, sistemas de prevenção da corrosão, como revestimentos orgânicos e proteção catódica são constantemente utilizados, de forma a atenuar os efeitos da corrosão. Neste trabalho são avaliados os efeitos do hidrogênio em dois aços inoxidáveis de estrutura martensítica, denominados martensítico e super-martensítico (13 Cr e 13Cr-5Ni-2Mo) e em um aço inoxidável austenítico-ferrítico, denominado aço duplex (22Cr-5Ni-3Mo) usados com freqüência nas operações de produção de petróleo e de gás. Os ensaios foram realizados em duas soluções, uma sendo de tiosulfato de sódio, para simular efeitos do H_2S no processo e em água do mar sintética preparada segundo a Norma ASTM D1141, para simular condições de uso sob proteção catódica. Foram utilizados ensaios de permeação de hidrogênio e ensaios eletroquímicos de polarização. O estudo revelou diferenças de comportamento dos materiais nas soluções estudadas. Os resultados mostraram que no ensaio de permeação com a solução de tiosulfato o aço inoxidável martensítico 13Cr apresentou corrente de permeação significativa, enquanto que os aços 13Cr-5Ni-2Mo e duplex não apresentaram fluxos de hidrogênio. Em água do mar sintética nenhuma das três amostras apresentou corrente de permeação significativa quando polarizada catodicamente

Palavras-chave: Aço inoxidável super duplex, duplex, martensítico e supermartensítico, fragilização por hidrogênio.

Sumário

1-Introdução.....	1
2-Revisão da Literatura.....	3
2.1 Aço Inoxidável duplex.....	3
2.1.2 Resistência a Corrosão dos Aços Inoxidáveis Duplex.....	5
2.1.3 Corrosão por Pite.....	5
2.1.4 Corrosão sob Tensão.....	5
2.2-Aço Inoxidável SuperDuplex.....	6
2.3-Aço Inoxidável Martensítico.....	7
2.4-Aço Inoxidável Super Martensítico.....	8
2.5- Efeito do Nitrogênio.....	10
2.6- Proteção Catódica.....	11
2.6.1-Proteção Catódica por Anodo de Sacrifício.....	11
2.6.2-Proteção Catódica por Corrente Impressa.....	11
2.6.3-Proteção Catódica de estruturas no ambiente marinho.....	12
2.6.4-Problemas da Proteção Catódica.....	13
2.7- Fragilização pelo Hidrogênio.....	14
2.7.1-Teoria das Pressões Internas.....	15
2.7.2-Teoria da adsorção da superfície.....	15
2.7.3-Teoria decoesão.....	15

2.7.4-Teoria da transformação de fase.....	16
2.7.5-Difusão e solubilidade do hidrogênio.....	16
2.8-Permeação de Hidrogênio.....	17
3-Materiais e Métodos.....	19
3.1-Soluções utilizadas.....	21
3.1.1-Solução sintética de água do mar.....	21
3.2-Ensaio de polarização.....	23
3.3-Ensaio de tração sob baixa taxa de deformação.....	23
3.4-Preparação dos corpos de prova.....	24
4-Resultados e discussão.....	25
4.1-Curvas de permeação.....	25
4.2 Curvas de polarização.....	27
4.3-Ensaio de tração sob baixa taxa de deformação.....	30
5-Conclusões.....	39
6-Bibliografia.....	40

1-Introdução

Os aços inoxidáveis especiais são freqüentemente utilizados nas operações de produção de petróleo e de gás. O estudo da corrosão desses materiais, quando estão em ambientes como a água do mar, é de fundamental importância para evitar que tais estruturas sejam deterioradas, levando a possíveis falhas. Por isso, sistemas de prevenção da corrosão, como revestimentos orgânicos e proteção catódica são constantemente utilizados, de forma a atenuar os efeitos da corrosão.

Os sistemas de proteção contra a corrosão geralmente trabalham em conjunto para que se maximize a eficiência da proteção. Porém, deve-se estar atento para as condições de operação do sistema de proteção catódica, já que, ao mesmo tempo em que esta técnica evita ou diminui a corrosão da estrutura, pode causar um processo conhecido como de fragilização por hidrogênio (FH), deixando a estrutura mais susceptível a uma fratura.

A incidência da fragilização por hidrogênio (FH) pode ocorrer através de dois tipos: fragilização por hidrogênio interno (FHI) e fragilização por hidrogênio externa (FHE). A FHI ocorre quando o material apresenta hidrogênio disperso em seu interior devido a algum processo de fabricação ou soldagem. Já a FHE ocorre quando o material está em uso devido a algum meio contendo hidrogênio.(Siqueira,2006).

Neste trabalho são avaliados os efeitos do hidrogênio em dois aços inoxidáveis de estrutura martensítica, denominados martensítico e super-martensítico (13 Cr e 13Cr-5Ni-2Mo) e em um aço inoxidável austenítico-ferrítico, denominado aço duplex (22Cr-5Ni-3Mo) usados com freqüência nas operações de produção de petróleo e de gás. Os ensaios foram realizados em duas soluções, uma sendo de tiosulfato de sódio, para simular efeitos do H₂S no processo e em água do mar sintética preparada segundo a Norma ASTM D1141, para simular condições de uso sob proteção catódica. Foram utilizados ensaios de permeação de hidrogênio e ensaios eletroquímicos de polarização. O estudo revelou diferenças de comportamento dos materiais nas soluções estudadas. Os resultados mostraram que no ensaio de permeação com a solução de tiosulfato o aço inoxidável martensítico 13Cr apresentou corrente de permeação significativa, enquanto que os aços 13Cr-5Ni-2Mo e duplex não apresentaram fluxos de hidrogênio. Em água do mar sintética nenhuma das três amostras apresentou corrente de permeação significativa quando polarizada catodicamente.

O efeito causado pelo hidrogênio ocorre com a reação simples de corrosão que favorece a geração de H atômico que penetra no material, podendo provocar fragilização e trincamento. Essa condição se verifica em meios ácidos, nos quais as reações de oxidação são acompanhadas da reação de redução de hidrogênio. Pode ocorrer também em meios de qualquer acidez quando o material se encontra submetido a um potencial eletroquímico situado abaixo do potencial de equilíbrio termodinâmico H-H⁺. Essa última condição se verifica sob proteção catódica em água do mar, por exemplo. Os três aços (13 Cr e 13Cr-5Ni-2Mo e um aço inoxidável do tipo duplex) tiveram o seu comportamento avaliado por ensaios de permeação de hidrogênio em um meio em que ocorreria potencialmente a absorção de hidrogênio induzida pela presença de H₂S, similarmente a algumas condições encontradas na indústria de petróleo. Para isso foi utilizada uma solução de tiosulfato de sódio, que avalia o efeito do H₂S presente sobre o comportamento de diferentes materiais. Outra condição de teste adotada foi em uma solução que constitui uma água do mar sintética do mar, com a imposição de um potencial catódico, permitindo dessa forma efeitos do hidrogênio sob condições de proteção catódica.

Os três materiais avaliados nessa primeira parte do trabalho foram também estudados por (Small 1996), com objetivo de avaliar o seu desempenho em meios ricos em H₂S e CO₂, contendo concentrações elevadas de cloreto e temperaturas acima da ambiente. O pH do meio foi um fator determinante, efeitos do hidrogênio em um aço superduplex sob tensão foram investigados por Moraes (2003), empregando uma solução de tiosulfato de sódio e ensaios de tração BTB. No que se refere ao aço superduplex, os autores concluíram que pequenas concentrações de H₂S podem levar a nucleação de trincas na fase ferrítica, sendo necessária, contudo, a imposição de deformação plástica sobre o material. Resultados de campo, envolvendo possíveis interações entre hidrogênio e um aço superduplex, foram apresentados por (Jambo 2004).

Efeitos de hidrogênio são avaliados de forma complementar empregando-se ensaios de permeação de hidrogênio, segundo a técnica proposta por (Devanathan e Stachursky 1963). O objetivo do presente trabalho foi levantar informações sobre o processo de permeação de hidrogênio nos materiais já estudados por Small (1996), utilizando-se dois meios de ensaio:

- a) água do mar sintética, tendo em vista a possibilidade de empregos dos três aços inoxidáveis em estruturas submersas nas quais estariam submetidos a efeitos de polarização catódica, usualmente necessária para a proteção do aço ao carbono.

- b) solução de tiosulfato de sódio, similar àquela proposta por Moraes (2003), para referendar a hipótese de ação do hidrogênio sobre os três aços, induzida pela possível geração de H_2S no meio.

Depois de realizados esses ensaios entendeu-se que era melhor haver um aprofundamento no aço de estrutura duplex realizando ensaios complementares no aço duplex e super duplex, sendo assim os mesmos foram avaliados no fenômeno de trincamento induzido pelo hidrogênio em aços inoxidáveis de estrutura duplex - S31803 e S32760 - em água do mar sintética, os dois aços foram testados sob polarização catódica em água do mar sintética em um potencial de eletrodo constante e ensaios de tração sob baixa taxa de deformação. O potencial imposto foi em valor abaixo dos limites prescritos em normas, configurando o que se denomina superproteção. A fragilização pelo hidrogênio de ambos os materiais foi confirmada pela redução do tempo de ruptura e da deformação total. Esse efeito foi mais severo no caso do aço S31803. A presença de trincas secundárias na superfície lateral foi observada. Os resultados confirmam a necessidade de se considerar um limite inferior de potencial catódico a ser considerado para se evitar o trincamento induzido pelo hidrogênio de aços inoxidáveis duplex em água do mar.

2-Revisão Bibliográfica

2.1-Aço Inoxidável Duplex

O aço inoxidável duplex tem excelente resistência a meios agressivos de corrosão se comparado com outros aços devido à característica que ele tem de se passivar e continuar a permanecer nesse estado nos meios agressivos que ele possa a ser submetido. Apresentam, sob diversos aspectos, um avanço em relação aos aços inoxidáveis austeníticos e ligas com alto teor de níquel. Têm proposta de aplicação em diversos setores industriais, dentre eles o setor de óleo e de gás em seus diferentes segmentos, da produção ao refino. Apresentam elevada resistência à corrosão localizada em meios de elevados teores de cloreto aquecidos. Entretanto apresentam características peculiares no que se refere às suas condições de conformação, a quente e a frio, e de soldagem, seja de fabricação ou de reparo. Existe a possibilidade de formação de fases

intermetálicas que podem comprometer suas propriedades mecânicas e ainda a resistência à corrosão, inúmeros trabalhos de pesquisa têm sido conduzidos, com objetivo de melhor entender os efeitos da temperatura e deformação sobre os aços duplex, adotando como metodologia básica a avaliação da influência de tratamentos térmicos na resistência à corrosão dos aços inoxidáveis duplex.

Apresentam como principal característica a composição mista de matriz ferrita e austenita, geralmente na proporção de 1:1. Suas principais vantagens são melhores propriedades mecânicas, aliadas à maior resistência à corrosão.

Como característica geral, o aço duplex apresenta os elementos estabilizadores da fase ferrita, tais como o cromo e molibdênio, em concentrações superiores àquelas dos elementos austenitizantes, como o níquel. Além do sensível aumento na resistência à corrosão localizada, em meio contendo íons cloretos, promovidos pela adição de molibdênio, quando comparados aos aços inoxidáveis com fase única (DILLON, 1995), esses materiais apresentam baixo custo devido ao seu reduzido teor de níquel.

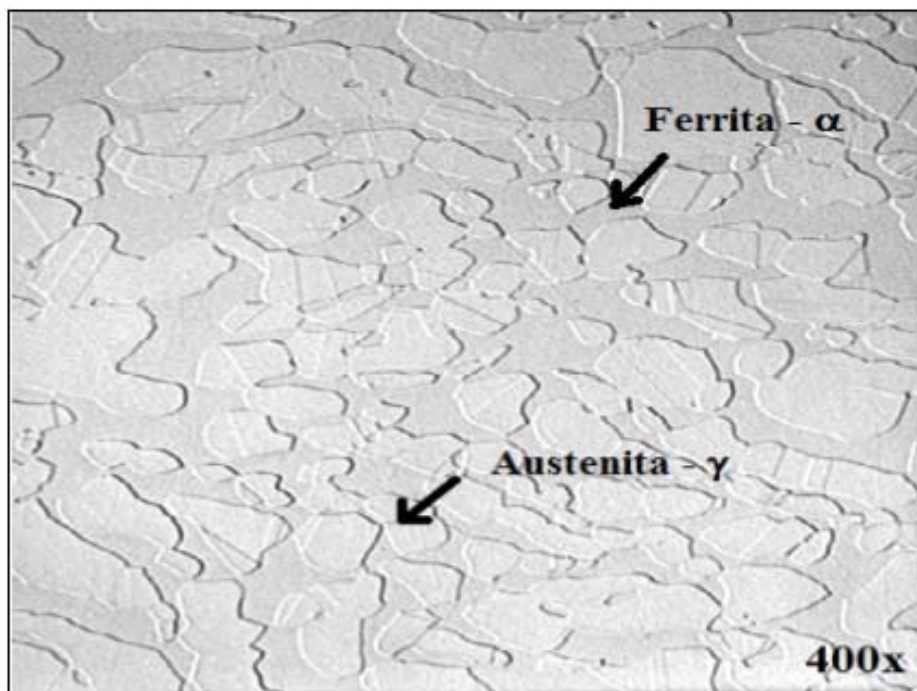


Figura 1: Microestrutura típica de um aço inoxidável duplex, SAF 2205 X 400(Adaptada de Nilsson, 1992). Ferrita (fase escura) e Austenita (fase clara).

2.1.2-Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis Duplex

Os aços duplex possuem uma alta resistência à corrosão em diversos meios, o alto teor de elementos de liga favorece uma maior tendência à formação de fases deletérias, tais como chi (χ), nitreto de cromo (Cr_2N) e, principalmente, a sigma (σ). Esta formação de fases deletérias pode ocorrer em faixas de temperaturas típicas de alguns processos de fabricação mecânica, contribuindo para a deterioração dessas propriedades (Pardal et al. 2013).

2.1.3-Corrosão por Pite

A corrosão por pites ou puntiforme é uma forma de corrosão localizada que consiste na formação de cavidades de pequena extensão e razoável profundidade. Ocorre em determinados pontos da superfície, enquanto que o restante pode permanecer praticamente sem ataque, é um tipo de corrosão muito comum nos materiais metálicos formadores de películas protetoras.

No caso particular dos aços inoxidáveis, temos algumas expressões matemáticas que relacionam à influência de elementos de liga na resistência a corrosão por pites (Bernhardsson, 1991). A resistência por pite é a fórmula mais usada industrialmente, trata-se de uma expressão bem simples que permite comparar de uma forma bem genérica a resistência à corrosão de diversos aços inoxidáveis (Senatore, Frinzelto e Perea, 2007).

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3,3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N}$$

2.1.4-Corrosão sob tensão

A corrosão sob tensão (CST) é o fenômeno de deterioração de materiais causada pela ação conjunta de tensões mecânica (residuais ou aplicadas) e meio corrosiva. A CST é caracterizada pela formação de trincas, o que favorece a ruptura do material. Na CST, praticamente não se observa perda de massa do material, como é comum em outros tipos de corrosão. Sendo assim, o material permanece com bom aspecto, até que a fratura ocorra. Nos aços inoxidáveis esta é uma forma de corrosão responsável pelo maior número de falhas na indústria (Sedriks, 1996).

2.2-Aço Inoxidável Superduplex

São definidos como aqueles aços inoxidáveis duplex que apresentam índice de resistência ao pite (*Pitting Resistance Equivalent Number- PREN*) superior a 40. Esta característica se deve aos maiores teores de molibdênio, cromo e nitrogênio apresentados nas ligas. Os aços inoxidáveis superduplex se apresentam mais fortemente ligados do que o aço inoxidável duplex, sendo assim possuem uma resistência muito maior à corrosão localizada, corrosão galvânica e corrosão fissurante sob tensão, além de uma maior resistência mecânica.

Os aços inoxidáveis Superduplex possuem excelente resistência a corrosão sendo notada uma expressiva resistência a corrosão por pites e frestas em água do mar e outros elementos contendo cloretos, possuem também excelente ductilidade e resistência a impactos em temperaturas ambientes ou abaixo de zero, possuem também uma excelente resistência a corrosão sob tensão (CST). Os superduplex são adequados para diversas aplicações em indústrias como a de processamento de substâncias químicas, petróleo e gás e ambientes marinhos.

O aço inoxidável super duplex (UNS S32760) possui diversas aplicações como na indústria de petróleo e gás, indústria de papel e celulose, indústria de alimentos, agrotóxicos e também na engenharia civil. Nas tabelas abaixo veremos as propriedades físicas e mecânicas do S32760.

Tabela 1: Propriedades Mecânicas do UNS S32760

Resistência a tração (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Alongamento em 50mm, %	Dureza
750	550	25	270 (b)

(b) (Brinell)

Tabela 2: Propriedades Físicas do UNS S32760

Densidade (Kg.m⁻³)	7810
Ductilidade à fratura, KQ (MPa.m^{1/2})	98
Permeabilidade magnética	33
Módulo de Young (N/mm²)	199000
Calor específico, 20°C (J.Kg⁻¹.°K⁻¹)	475
Resistência elétrica específica, 20°C (μO.m)	0,80
Condutividade térmica, 20°C (W.m⁻¹.°K⁻¹)	14,2

2.3- Aço Inoxidável Martensítico

Os aços inoxidáveis martensíticos são ligas que podem atingir em sua composição química até 1,2% de carbono e o cromo fica na faixa entre 11,5% e 18%, porém existem outros elementos que podem ser adicionados para termos a existência de características especiais. A estrutura em altas temperaturas é do tipo austenítica, que vem se transformar em martensita pelo resfriamento até a temperatura ambiente. (ASM HANDBOOK,2005).

A resistência a corrosão vem a ser definida pela relação carbono e cromo, visto que o carbono pode reagir com o cromo e isso acarretaria uma redução de cromo na matriz pela formação de carbonetos, que são responsáveis pela formação da camada protetora de óxido. Com isso essa formação de carbonetos provoca a diminuição de carbono na matriz, o que acarreta a dificuldade de obtenção da martensita, sendo a mesma responsável pelo endurecimento deste aço a sua composição deve ser balanceado de modo que sejam alcançadas alta resistência mecânica e resistência a corrosão (Panossian, 1993).

Os aços inoxidáveis martensíticos são utilizados largamente na indústria mundial, porém temos que ter cuidado com os tratamentos térmicos para garantir propriedades como a tenacidade e

resistência em regiões soldadas que ainda é um ponto preocupante para algumas aplicações (Oliveira, 2010).

Esses aços não apresentam boa soldabilidade, em consequência são limitados em aplicações em que a soldagem não é necessária (Junior et al, 2010). Um dos fatores que contribuem para a baixa qualidade da solda é o teor de carbono, que exerce um efeito na dureza da martensita, sendo assim esse teor tem sido cada vez mais reduzido da forma que venha contribuir na soldabilidade de tais aços. (Henke, 2010).

O setor de indústria de exploração de petróleo vem utilizando uma forma crescente os aços inoxidáveis martensíticos, pois o mesmo vem se tornando uma alternativa muito prática e econômica para substituir os aços carbono devido a sua combinação de propriedades mecânicas e resistência a corrosão.

Para poder atenuar os defeitos dos aços martensíticos convencionais que incluíam peças fundidas com defeitos e com baixa soldabilidade foram desenvolvidos os aços inoxidáveis martensíticos de baixo teor de carbono e com adições de níquel e molibdênio por volta da década de 60 (Shimoto et al, 2001).

2.4- Aço Inoxidável Super Martensítico

Os aços inoxidáveis super martensítico (SMSS) são caracterizados com base no sistema Fe-Cr-Ni-Mo, possuindo baixos teores de C, N, P e S. São classificados em três classes, a primeira, com baixo teor de Cr, Ni e Mo (11%Cr, 2,5%Ni, 0,1%Mo), a segunda, com médio teor de Ni e Mo (12%Cr, 4,5%Ni e 1,5%Mo) a terceira, com alto teor de Ni e Mo (12%Cr 6,5%Ni e 2,5%Mo). Este aço vem contribuindo como uma alternativa de diminuir os custos da indústria de petróleo e gás pela substituição dos aços inoxidáveis duplex e super duplex por eles (Miyata et AL, 2007). Esse novo modelo está garantindo uma melhora nas propriedades mecânicas e resistência a corrosão quando o comparamos com outros aços convencionais martensíticos, e apresentam também melhor soldabilidade (Junior et AL, 2010).

Os elementos de liga exercem influencia na estabilidade das fases e das propriedades do material. O cromo é o elemento de liga muito importante nos aços inoxidáveis que juntamente com outros fornece a melhora na resistência a corrosão (Leffler).

O níquel é adicionado para podermos promover uma estrutura austenítica, sendo o mesmo o elemento que tem maior efeito estabilizador da austenita quando comparado a outros elementos (Kondo et al, 1999). O molibdênio consegue aumentar consideravelmente a resistência a corrosão generalizada e localizada, tendo um efeito similar no cromo.

O carbono tem como efeito modificar a lupa austenítica para maiores concentrações de Cr e aumentar as fases (ferrita e austenita) (Ishida, 2009). Por outro lado a diminuição do teor de carbono é para promover o aumento do cromo efetivo no aço (Ramirez, 2007), pois os carbonetos são deletérios.

O cobre que é um elemento austenizante pode vir a ser adicionado para reduzir a taxa de corrosão em meios não oxidantes (Oliveira, 2010). O manganês também é considerado um elemento austenizante, e possui como característica aumentar a resistência ao desgaste e a abrasão (Oliveira, 2010).

O silício possui o poder de aumentar potencial de pites e a resistência a corrosão sob tensão, e também consegue conferir resistência a oxidação em altas temperaturas (Oliveira, 2010).

As propriedades mecânicas dos aços inoxidáveis martensíticos e supermartensíticos são muitas vezes afetadas pela concentração de carbono, pela quantidade de elementos de liga e pela microestrutura, e essas propriedades também são fortemente influenciadas por processos de fabricação e de tratamento térmico (Viyanit, 2005).

Nos aços super martensíticos, carbono e nitrogênio devem possuir teores baixíssimos, pois a martensita aumenta fortemente com o teor de carbono e conseqüentemente eleva a probabilidade de corrosão sob-tensão e trincas a frio induzidas por hidrogênio (Henke, 2010).

O equilíbrio entre resistência mecânica e tenacidade pode ser ajustado por meio de tratamento térmico (Roznovská et al, 2005), esse tratamento consiste em uma têmpera seguida de um revenimento simples ou duplo. O teor baixo de carbono junto com a realização de tratamento de

revenimento adequado consegue assegurar uma redução da temperatura de transição dúctil-frágil da maneira que temos valores bastante satisfatórios de tenacidade mesmo quando se está a baixa temperatura (Henke, 2010).

O tratamento térmico inadequado pode causar mudanças significativas na microestrutura e ter reduções nos valores de propriedades mecânicas. Segundo (Rodrigues et al, 2007) que avaliou o efeito da adição de 0,13% de Ti em um aço supermartensítico (12,5%Cr -5,4% -2,09% Mo), depois de realizado um tratamento térmico selecionado foi observada uma microestrutura contendo matriz martensítica com partículas de carbonitreto de titânio, sendo responsável pela melhora nas propriedades mecânicas do aço. Os aços inoxidáveis super martensíticos possuem uma resistência a corrosão que fica intermediária entre os aços inoxidáveis convencionais 13 Cr e os aços duplex 22 Cr (Ueda et AL, 1999).

2.5 – Efeito do Nitrogênio

Gunn (1997) diz que, o nitrogênio tem muitos efeito nos aços inoxidáveis para o aumento da resistência a corrosão por pite, aumento na quantidade de austenita e aumento da dureza. Na corrosão por pite o nitrogênio tem influência parecida ao Cr e ao Mo, aumentando E_p (potencial de pite), aumentando assim a faixa de passivação, este efeito é reforçado na presença de Mo. Gunn (1997) acredita que Mo e o N tenham influências similares nas características de pite.

A distribuição do nitrogênio é de preferência na austenita, devido ao aumento da solubilidade da fase, além de se concentrar na interface do filme metal-passivo, durante prolongada passivação de aços inoxidáveis em soluções ácidas, o enriquecimento do nitrogênio tem sido observado, o que explica como o nitrogênio pode influenciar na passivação, aumentando-a, o nitrogênio também foi observado para aumentar a resistência à corrosão em fresta. Trabalhos indicam que isso se dá devido à aplicação de nitrogênio, alterando a solução química nas frestas ou segregando para a superfície, que está de acordo com o mecanismo de aumento da resistência à corrosão por pite.

O nitrogênio aumenta consideravelmente a resistência mecânica, e devido à estabilização da austenita, aumenta a tenacidade dos aços inoxidáveis duplex. Normalmente, é acrescido em ligas contendo molibdênio, aumentando assim a resistência à corrosão em meios contendo cloretos. O nitrogênio aumenta a resistência à corrosão por pite e reduz o índice de precipitação de carbonetos

de cromo, diminuindo assim a susceptibilidade de sensitização, e também diminui a tendência de formação de fase sigma (Magnabosco, 2001; Asm Metals Handbook v.1, 1990).

2.6 – Proteção Catódica

A proteção catódica é destinada ao combate à corrosão que tem como característica a proteger estruturas que se encontram em contato direto com um meio corrosivo. Desse modo, dentre as instalações mais comuns em que se aplica a proteção catódica, destacam-se as tubulações enterradas e as submersas, tais como oleodutos, gasodutos e adutoras. O sistema de proteção catódica é usado de modo a proteger as estruturas que estão expostas a algum meio corrosivo. Este sistema de proteção é diversamente utilizado em ambiente marinho, podemos citar como exemplo oleodutos e gasodutos. A proteção catódica pode ser feita através de dois métodos: anodo de sacrifício ou corrente impressa. (Dutra,1991)

2.6.1 – Proteção catódica por anodo de sacrifício

O sistema de proteção catódica por anodo de sacrifício recebe esse nome devido ao anodo ser consumido, ou seja, ele sofre corrosão para que o catodo (estrutura) não corra. O método consiste em ligar a estrutura com o anodo, através de um arame isolante dentro de um mesmo eletrólito, como por exemplo, a água do mar. Sendo assim, já que o metal da estrutura é mais nobre, ele será o catodo e não sofrerá oxidação, enquanto que o anodo (geralmente, magnésio ou zinco) estará sofrendo corrosão. A proteção catódica por anodo de sacrifício é utilizada, principalmente, em casos onde se requer baixas correntes. (Gomes, 2008)

O método possui vantagens relevantes como, por exemplo: não precisar de fonte externa, não precisar de manutenção, pouca chance de ser influenciada por corrente de interferência, fácil instalação, entre outras. Porém este método também apresenta desvantagens como: limitações da corrente imposta à estrutura, necessidade de um bom revestimento, necessidade de um isolamento elétrico da estrutura a ser protegida, entre outras.

2.6.2 – Proteção catódica por corrente impressa

O sistema de proteção catódica por corrente impressa consiste em um anodo e um catodo, no qual o segundo que deve ser a estrutura a ser protegida, os dois são conectados a um retificador que

aplica uma corrente contínua no sistema. A proteção catódica por corrente impressa possui um vasto campo de aplicação, principalmente em casos onde a corrente necessária para proteção é bastante elevada. (Gomes,2008)

Temos como algumas vantagens desse processo a imposição de corrente elevada, aplicação em estruturas não isoladas, baixo custo na troca dos anodos gastos, entre outras. E algumas das principais desvantagens são: necessidade de maior manutenção e inspeção, instalação do equipamento mais complexa, possibilidade de corrente de interferência, entre outras.

2.6.3 – Proteção catódica de estruturas no ambiente marinho

As estruturas marinhas vêm experimentando cada vez mais um grave problema de corrosão quando presentes neste ambiente. Isso ocorre pelo fato de os revestimentos utilizados no ambiente marinho serem deteriorados, fazendo com que a proteção catódica seja obrigatória para tais estruturas. Os potenciais de proteção catódica são determinados por normas que avaliam vários fatores, sendo um dos principais o modo de carregamento que a estruturas está submetida. A tabela mostra a faixa de potenciais utilizados sob carga dinâmica para proteção catódica.

Tabela 3: Limites de potencial e proteção catódica para estruturas marinhas (D. Hardie, E.A. Charles, A.H. Lopez, Hydrogen embrittlement of High Strength Pipeline Steels, Corrosion Science)

Estrutura marinha	Eletrodo de referência	E (Cu/CuSO₄) (mV)	E (Ag/AgCl) (mV)
Água do mar	Potencial de proteção	-850	-800
	Potencial limite	-1100	-1050
Condições Anaeróbicas	Potencial de proteção	-950	-900
	Potencial limite	-1100	-1050

2.6.4 – Problemas da proteção catódica

No sistema de proteção catódica um potencial negativo, abaixo do potencial de circuito aberto, é aplicado à estrutura de modo a levá-la para sua região de imunidade do Fe de acordo com o diagrama de Pourbaix. Este diagrama de equilíbrio apresenta as regiões de imunidade, passivação e corrosão do metal, além de apresentar a região de estabilidade da água.

Porém, ao mesmo tempo em que a proteção catódica reduz o potencial do metal e deixa-o na região de imunidade, geralmente, o metal também se apresenta abaixo da linha de estabilidade do hidrogênio atômico. Devido a este fato o hidrogênio pode entrar no metal, fragilizando-o. Este fenômeno é conhecido como fragilização por hidrogênio e será apresentado na próxima seção. A figura abaixo o diagrama de Pourbaix para o Ferro.

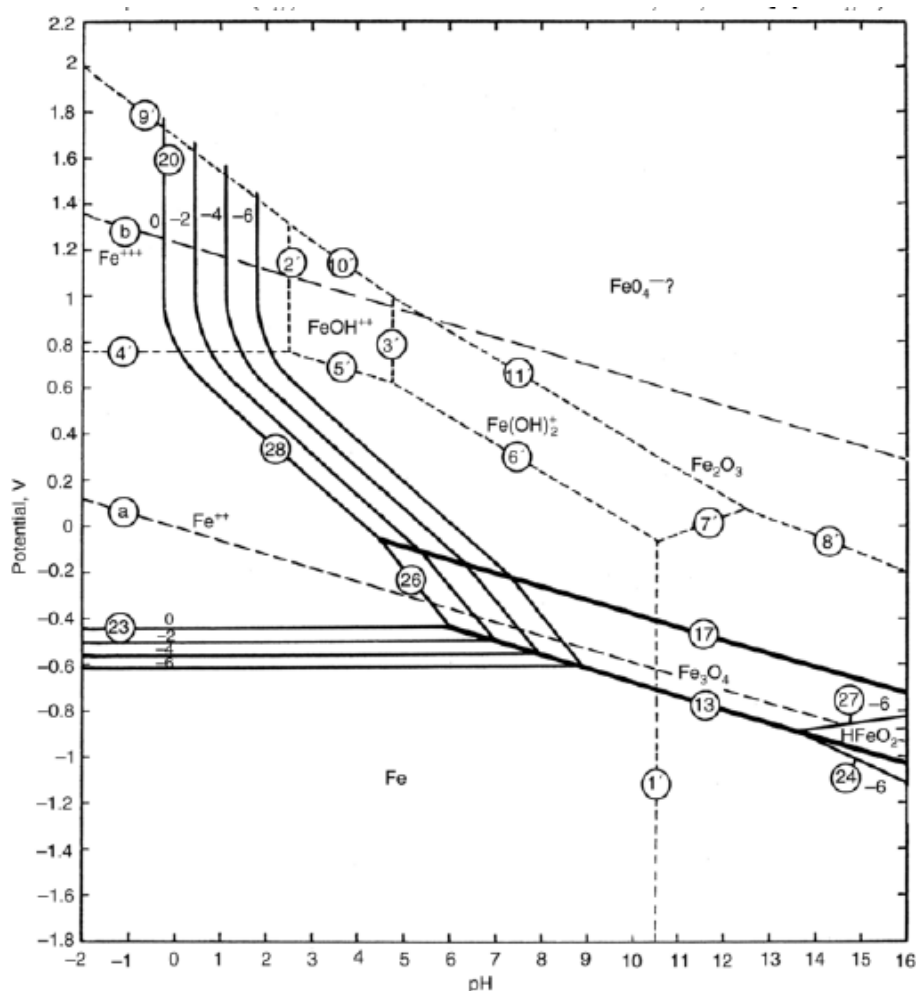


Figura 2-Diagrama de Pourbaix do Ferro (hidróxidos não são considerados neste gráfico) (POURBAIX, M., Atlas D'Équilibres Électrochimiques a 25 °C, Paris, Publication du Centre Belge D'Étude de la Corrosion (CEBELCOR), 1963.

2.7 – Fragilização pelo Hidrogênio

A presença de hidrogênio na estrutura dos metais provoca na grande maioria dos casos uma perda nas propriedades mecânicas, como perda de ductilidade e da tenacidade à fratura. Este fenômeno é conhecido por fragilização pelo hidrogênio. Atualmente, este fenômeno é intensamente estudado devido aos vários problemas decorrentes dele.

Como foi dito na última seção, a proteção catódica faz com que o potencial do metal esteja na região de imunidade, porém abaixo da linha do hidrogênio do diagrama de Pourbaix (figura 2), fazendo com que abaixo desta linha o hidrogênio se desprenda da molécula de água na forma de H^{++} . Este íon se adsorve na superfície do metal na forma de hidrogênio atômico, e o hidrogênio penetra no material devido ao seu reduzido raio atômico que permite uma fácil difusão na rede cristalina do metal. Com isso, o hidrogênio atômico pode se combinar um com o outro, formando hidrogênio molecular (H_2) aumentando a pressão interna a um elevado nível onde há a iniciação de uma trinca e sua propagação.

O transporte do hidrogênio nos aços pode acontecer através da difusão e do movimento das discordâncias. Porém o mecanismo mais comum é a difusão, e este mecanismo ocorre quando o hidrogênio está na forma atômica porque, nestas condições, o hidrogênio é pequeno e possui alta difusibilidade na rede cristalina dos aços. A força motriz para o transporte do hidrogênio é o gradiente de potencial químico existente na rede cristalina.

A difusão do hidrogênio nos metais e suas ligas ocorrem na forma atômica e, por causa do hidrogênio possuir raio atômico muito pequeno, a sua presença é facilitada em solução sólida na estrutura cristalina. Qualquer processo que produza hidrogênio na forma atômica na superfície do metal poderá resultar em absorção do mesmo, porém grande parte do hidrogênio tende a se combinar sob a forma molecular e assim escapar na forma de bolhas de gás.

A presença do hidrogênio nos metais e ligas metálicas prejudica suas propriedades, mesmo que seja em pequenas quantidades. O acúmulo de hidrogênio em sítios da rede pode enfraquecer as ligações metálicas e conseqüentemente nuclear uma trinca, a qual em condições favoráveis irá se propagar e levar a fratura dos componentes metálicos.

2.7.1 – Teoria das pressões internas

Essa teoria das pressões internas é uma das teorias mais antigas da fragilização por hidrogênio. De acordo com essa teoria, a fragilização por hidrogênio se deve à difusão do hidrogênio atômico dentro da rede cristalina do metal até sua acumulação em algum vazio ou qualquer outra superfície interna no interior do metal.

Depois disso o hidrogênio atômico acumulado nos vazios e superfícies no interior do material se combina para formar hidrogênio molecular. Isso faz com que haja um aumento das pressões internas do material que favorece o crescimento desses vazios ou inicia alguma trinca.

Contudo apesar de esta teoria ser uma das mais antigas e usadas na literatura, ela não serve para explicar o fenômeno da falha por corrosão sob tensão e também em casos onde há uma trinca aberta na superfície.

2.7.2 – Teoria da adsorção da superfície

Essa teoria da adsorção na superfície sugere que o hidrogênio se adsorve na superfície livre criada adjacente à ponta da trinca, diminuindo a energia livre e também o trabalho para a fratura do metal. Com isso, a trinca pode crescer até que sejam atingidos níveis de tensões menores do que a tensão limite para ambientes não agressivos.

A teoria vem sofrendo e possui muitas críticas devido a fenômenos que não consegue explicar. Um dos principais fatos que esta teoria não prevê é que ela não leva em conta o crescimento descontínuo das trincas que é observado na fratura pelo hidrogênio.

2.7.3– Teoria decoesão

O modelo foi proposto por (Troiano, 1960), tendo mais tarde recebido contribuições importantes de (Oriani, 1984). A idéia consiste em que o hidrogênio atômico absorvido pelo material diminui a força de coesão entre os átomos da rede cristalina. Devemos imaginar o hidrogênio dissolvido intersticialmente como um próton que cedeu seu elétron para nuvem eletrônica do metal.

Troiano introduziu o conceito de concentração crítica de hidrogênio, um valor dependente da força de coesão atômica do material e da intensidade de tensão atuando no local de fratura.

2.7.4 – Teoria da transformação de fase

Essa teoria nos fala que a formação de hidretos é a degradação de metais como Nióbio, Vanádio, Tântalo, Paládio, Zircônio em ambientes ricos em hidrogênio na formação de hidretos metálicos na ponta da trinca. Quando há uma concentração grande de hidrogênio, ocorre a precipitação de hidretos na ponta da trinca, que são mais frágeis e possuem menor resistência que a matriz. Essa teoria não se aplica aos aços, já que não há possibilidade de formação de hidretos dos metais citados acima.

2.7.5-Difusão e solubilidade do hidrogênio

A difusão intersticial no reticulado cristalino vem sendo o principal mecanismo para o hidrogênio no aço inoxidável duplex. O coeficiente de difusão no reticulo cristalino pode ser descrito pelas reações da forma de Arrhenius (Olden et al,2008) e (Callister,2008):

$$D = D_0 e^{(-E/RT)}$$

onde E é a energia de ativação (J/mol), R é a constante dos gases (8,314 J/molK), T é a temperatura em kelvin e D_0 é a constante pré-exponencial independente da temperatura. (m^2/s).

Temos que a primeira lei de Fick descreve a difusão do hidrogênio, como fluxo dos átomos de hidrogênio, de uma região com alta concentração para uma baixa concentração:

$$J_x = -D(\nabla C)_t$$

$(\nabla C)_t \implies$ é o gradiente de concentração específico em um tempo t.

Considerando um material ideal, o processo de difusão dependente do tempo é descrito pela segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right]$$

A solução da segunda lei de Fick é a principal base para os cálculos de distribuição de hidrogênio em metais. A solução unidimensional para a segunda lei de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Tendo como um caso um sólido semi infinito, ou seja, uma placa espessa onde se tem que a concentração na superfície do sólido é constante e no seu lado contrário a concentração de hidrogênio será pouca ou quase não existirá, a solução da segunda lei de Fick para uma concentração de hidrogênio e distribuição do mesmo no material (C_0) ao aplicar as condições de contorno será (Olden et al, 2008) e (Callister, 2008):

$$\frac{C(x,t)-C_0}{C_i-C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$$

$$\text{Onde } \operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-u^2) du \text{ e } u = \frac{x}{\sqrt{4Dt}}$$

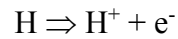
$C(x, t)$ representa a concentração em profundidade x um tempo t . A expressão $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$ é uma função do erro de Gauss, onde os valores são dados em tabelas matemáticas para diferentes valores de $\frac{x}{\sqrt{4Dt}}$.

2.8 – Permeação de hidrogênio

Esse método de permeação de hidrogênio foi proposto primeiramente por Devanathan e Stachurski (M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski, Proc. Roy. Soc., A270, 90 (1962), em 1962, e tem como objetivo medir a concentração de hidrogênio que passa através de uma placa metálica que divide dois eletrólitos diferentes. Esta placa metálica funciona como um eletrodo bipolar, já que suas superfícies estarão sendo polarizadas diferentemente nos dois eletrólitos.

O primeiro eletrólito se localiza no chamado compartimento catódico, onde ocorre à descarga de hidrogênio, e no caso específico deste trabalho, é onde se aplica o potencial de proteção catódica para que ocorra a reação de redução do hidrogênio ($2H^+ + 2e^- \Rightarrow 2H$), ou seja, neste lado o hidrogênio é introduzido na placa metálica, evoluindo na forma atômica através da rede cristalina do metal.

O segundo eletrólito ou compartimento anódico, é um eletrólito alcalino que está em contato com a outra superfície da placa metálica onde sai o hidrogênio que vai para a solução alcalina e é oxidado para H^+ , segundo a reação:



A superfície da placa metálica em contato com o segundo eletrólito é mantida em um potencial alto o suficiente para que a reação de oxidação do hidrogênio ocorra e se possa medir a corrente e conseqüentemente o fluxo de hidrogênio permeado através do metal.

Essa corrente que é medida durante o ensaio de permeação de hidrogênio é uma medida da taxa de permeação. Com isso, os registros de corrente de permeação são representados graficamente em função do tempo de modo a se construir a curva de permeação de hidrogênio. Essa curva é apresentada na figura abaixo.

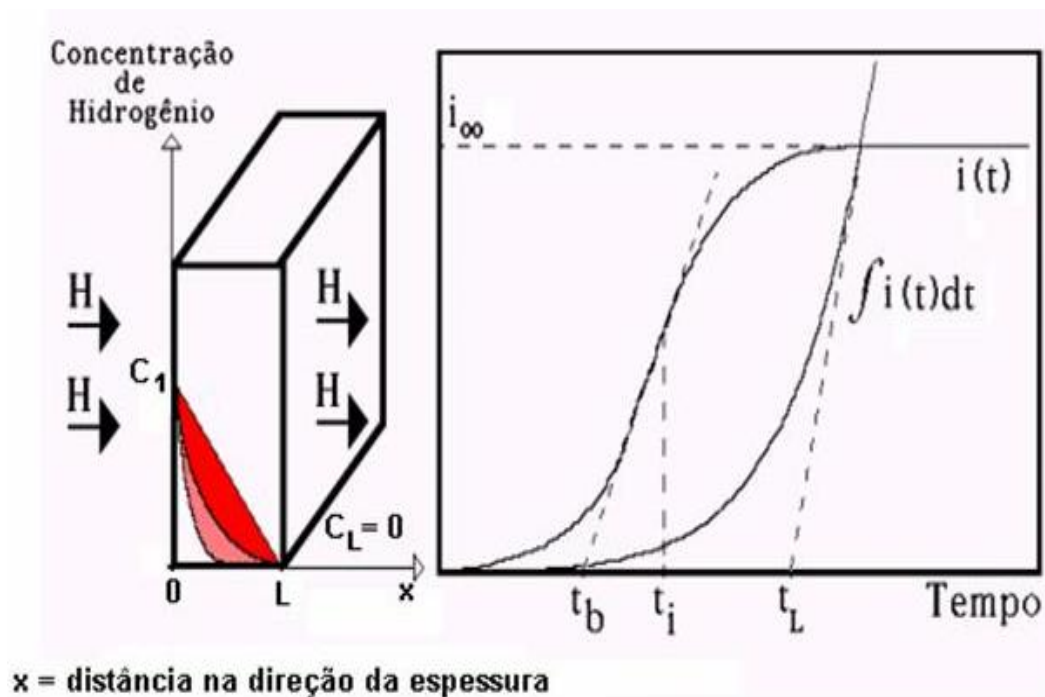


Figura 3- Curva de permeação de hidrogênio através da membrana de espessura L(J. Cwiek, K.Nikiforov, Hydrogen Degradation of High-Strenght Weldable Steels in Seawater.)

3 – Materiais e métodos

A composição química dos materiais estudados é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4- Composição Química dos Aços Inoxidáveis avaliados

	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo
Martensítico	0,13	0,71	0, 017	0, 001	0,32	0, 005	0,12	14,03	0, 001
SuperMartensítico	0.03	0,47	0, 021	0, 002	0,24	0, 035	4,59	13,10	1,91
Duplex (S31803)	0,02	1,88	0, 022	0, 002	0,42		5,65	22,15	3,24
SuperDuplex (S32760)	0, 022	0,6	0, 025	0, 001	0,41	0,92	25,7	6,15	3,62

A metodologia utilizada para esse estudo baseou-se em ensaios de permeação de hidrogênio como proposta por Devanathan (Uhlig, H.H., Uhlig's Corrosion Handbook, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000). Para este ensaio utiliza-se uma célula eletroquímica composta por dois compartimentos estanques. O compartimento esquerdo, mostrado na figura 4, é denominado lado catódico, sendo onde ocorre a geração de hidrogênio atômico a partir da imposição de potenciais catódicos ou da reação catódica espontânea de hidrogênio no potencial a circuito aberto. O outro compartimento, denominado lado anódico, é onde ocorre a oxidação do hidrogênio atômico que se difunde através do corpo-de-prova do material metálico sob estudo. A oxidação do hidrogênio é promovida pela polarização anódica da interface metal-solução. Essa polarização é feita por um potenciostato conectado ao lado anódico da célula de Devanathan, contendo uma solução alcalina. Uma metodologia complementar utilizada nesse trabalho foi o levantamento de curvas de polarização anódica e catódica. Foram levantadas curvas de polarização para os aços inoxidáveis martensíticos e o aço inoxidável duplex em estudo nas duas soluções, de tios sulfato de sódio e água do mar sintética preparada segundo a Norma ASTM D1141 (Roberge, P.R., Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1999). Os testes foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos acoplada a um potenciostato digital Autolab.

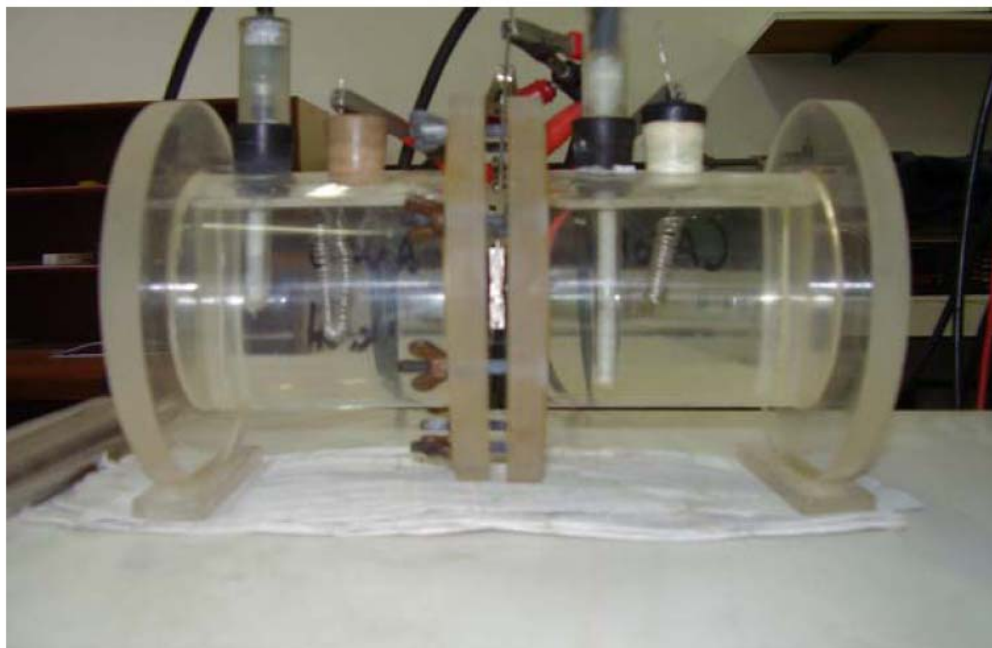


Figura 4 – Célula eletroquímica utilizada para realização dos ensaios de permeação

Com o objetivo de avaliar em laboratório o fenômeno de trincamento induzido pelo hidrogênio em aços inoxidáveis de estrutura duplex (S31803 e S32760) em água do mar artificial. Os dois aços foram testados sob polarização catódica em água do mar sintética em um potencial de eletrodo constante e ensaios de tração sob baixa taxa de deformação. O potencial imposto foi em valor abaixo dos limites prescritos em normas, configurando o que se denomina como superproteção. A fragilização pelo hidrogênio de ambos os materiais foi confirmada pela redução do tempo de ruptura e da deformação total. Esse efeito foi mais severo no caso do aço S31803. A presença de trincas secundárias na superfície lateral foi observada. Os resultados confirmam a necessidade de se considerar um limite inferior de potencial catódico a ser considerado para se evitar o trincamento induzido pelo hidrogênio de aços inoxidáveis duplex em água do mar.

Foi realizada metalografia qualitativa, por Microscopia Ótica, de modo a confirmar as microestruturas dos aços (13 Cr e S13Cr) e o aço inoxidável do tipo duplex. Para isto, as amostras foram lixadas até lixa 1200 e polidas com diamante $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m}$. Foi utilizado ataque químico conhecido como vilela que contém 1g de ácido pícrico, 100 ml de álcool etílico e 5 ml de HCl para revelar a microestrutura geral nos aços inoxidáveis martensíticos (figura 5) e ataque eletrolítico com ácido oxálico ($10\text{g} / 100\text{ ml H}_2\text{O} / 3\text{V} / 20\text{seg}$).

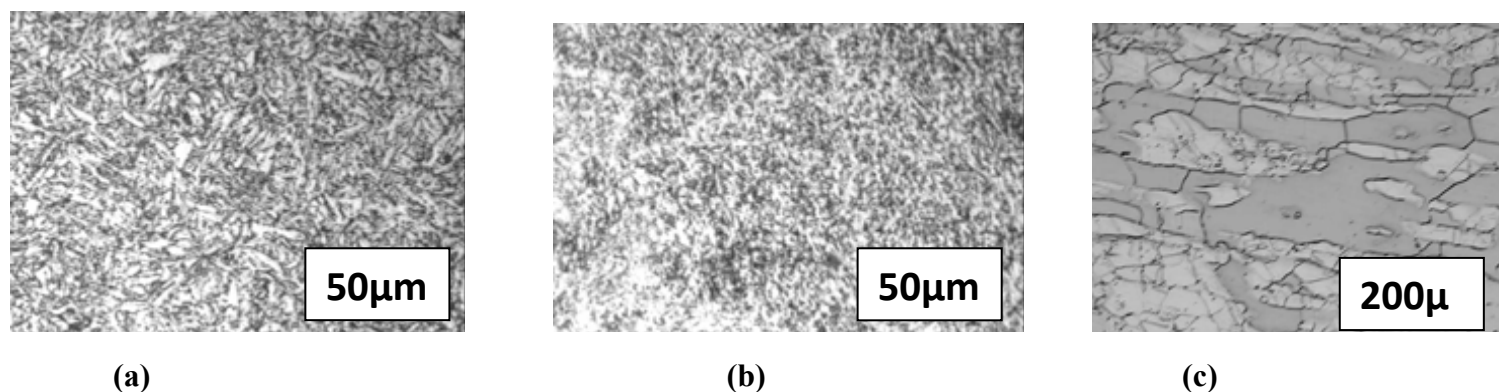


Fig.5-Micrografias óticas dos materiais estudados:

- (a) Micrografia do aço 13Cr. (500 X-Ataque de Picral+ HCl)
- (b) Micrografia aço S13Cr. (500X-Ataque de Picral +HCl)
- (c) Micrografia aço duplex. (200X-Ataque eletrolítico com ácido oxálico)

3.1-Soluções Utilizadas

Foram utilizadas duas soluções para os testes, uma solução de tiosulfato de sódio, para avaliar o efeito do H_2S presente sobre o comportamento dos diferentes materiais. A outra solução foi a que constitui uma água do mar sintética, com a imposição de um potencial catódico, permitindo dessa forma efeitos do hidrogênio sob condições de proteção catódica. A composição da solução tiosulfato é mostrada na tabela 5.

Tabela 5-Composição Química da Solução de Tiosulfato de Sódio

	NaCl	CH ₃ COOH	N ₂ S ₂ O ₃ . 5H ₂ O
Conteúdo (g/L)	50	4,5ml	2, 4818

3.1.1 – Solução sintética de água do mar

A solução substituta da água do mar foi obtida através da norma ASTM D-1141-98. Para fazer a solução é necessário que se faça duas soluções chamadas de “stock solution”. A composição de cada solução (stock solution) é dada nas tabelas 6 e 7

- a) Stock solution 1

Tabela 6: Composição química da stock solution 1

	MgCl ₂ .6H ₂ O	CaCl ₂	SrCl ₂ .6H ₂ O
Conteúdo (g/L)	555.6	57.9	2.1

a) Stock solution 2

Tabela 7: Composição química da stock solution 2

	KCl	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	NaF
Conteúdo (g/L)	69.5	20.1	10	2.7	0.3

Após ter feito as duas soluções, para fazer 10 L de solução, é necessário que se dilua 245,34 g de cloreto de sódio e mais 40,94 g de sulfato de sódio em 8 a 9 l de água. Depois disso, deve se introduzir 200 ml da stock solution 1 e 100 ml da stock solution 2. Finalmente, basta acrescentar água até que se complete 10 L de solução. Com isso, a solução substituta da água do mar apresenta a seguinte composição química, como mostra a tabela 8.

Tabela 8: Composição química da solução substituta da água do mar.

Composto	Concentração (g/L)
NaCl	24.53
MgCl ₂	5.20
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027
SrCl ₂	0.025
NaF	0.003

3.2 – Ensaios de Polarização

Foram levantadas as curvas de polarização catódica e anódica para os materiais ((13 Cr e S13Cr) e em um aço inoxidável do tipo duplex em duas soluções, uma sendo de tiosulfato de sódio e outra água do mar sintética preparada segundo a Norma ASTM D1141. Estas curvas visam à caracterização do comportamento eletroquímico de cada material nas soluções estudadas. Para as soluções, os testes foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica de três eletrodos acoplada a um potenciostato.

3.3 – Ensaios de tração sob baixa taxa de deformação

O ensaio de tração a baixa taxa de deformação é frequentemente utilizado nos estudos de corrosão sob tensão. Este ensaio também é muito usado em estudos de fragilização por hidrogênio de modo a verificar a perda de propriedades mecânicas dos metais, como perda de ductilidade. No estudo de corrosão sob tensão e fragilização por hidrogênio os ensaios de tração são realizados sob baixa taxa de deformação para que haja tempo suficiente durante o ensaio para a solução interagir com o metal, para se verificar a influência do meio em seu comportamento mecânico.

Esses ensaios foram realizados ao ar e em solução em uma máquina construída na COPPE/UFRJ – PEMM que possui uma variedade de taxas de deformação de $5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ até $2,9 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$, para corpos de prova de comprimento útil de 25 mm. Esta máquina possibilita a realização de 3 ensaios ao mesmo tempo, já que o equipamento é composto por 3 células de carga da marca Kratos, modelo KM, e 3 relógios comparadores que funcionam como sensores para medição do deslocamento, da marca Mitotoyo 543-691 com precisão de 0,01 mm. A aquisição e registro dos dados foram feitos por um computador PC do tipo Athlon 1.3 GHz com uma placa Kratos para alimentação e leitura dos sinais da célula de carga. O equipamento pode ser observado na figura 6.

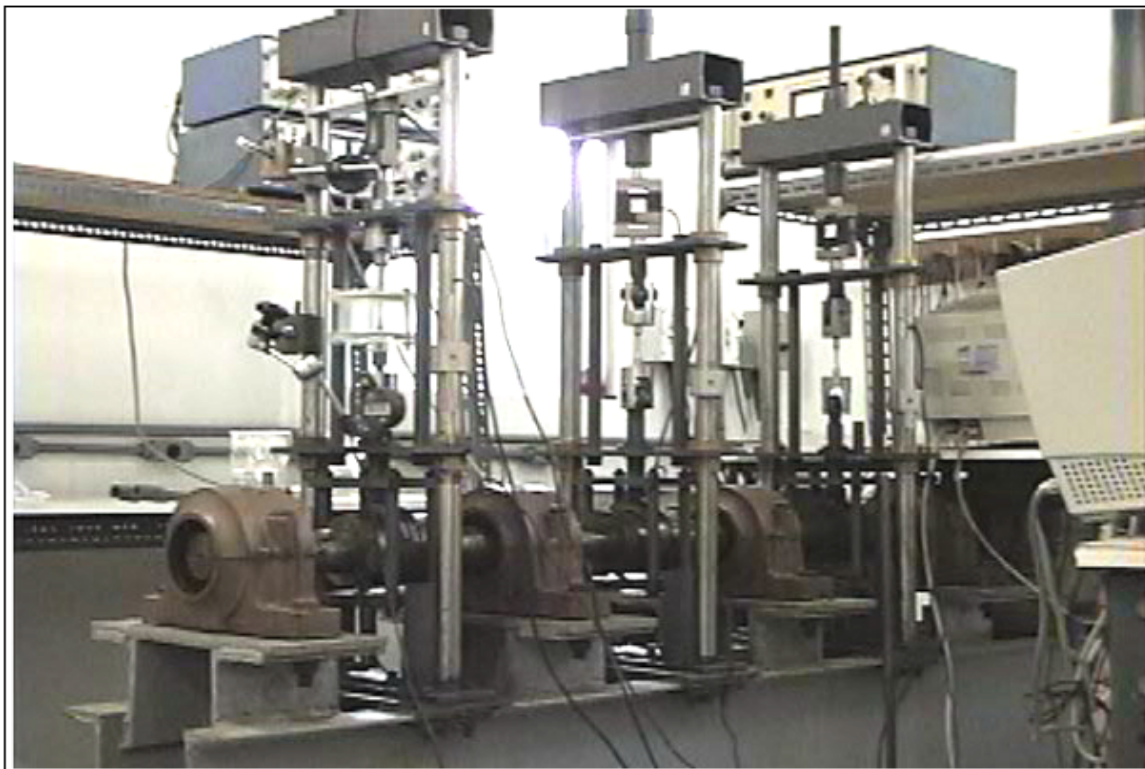


Figura 6: Máquina de tração utilizado nos ensaios BTB.

3.4 – Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova que foram utilizados para o teste de tração foram do tipo cilíndrico, como mostra a figura abaixo.

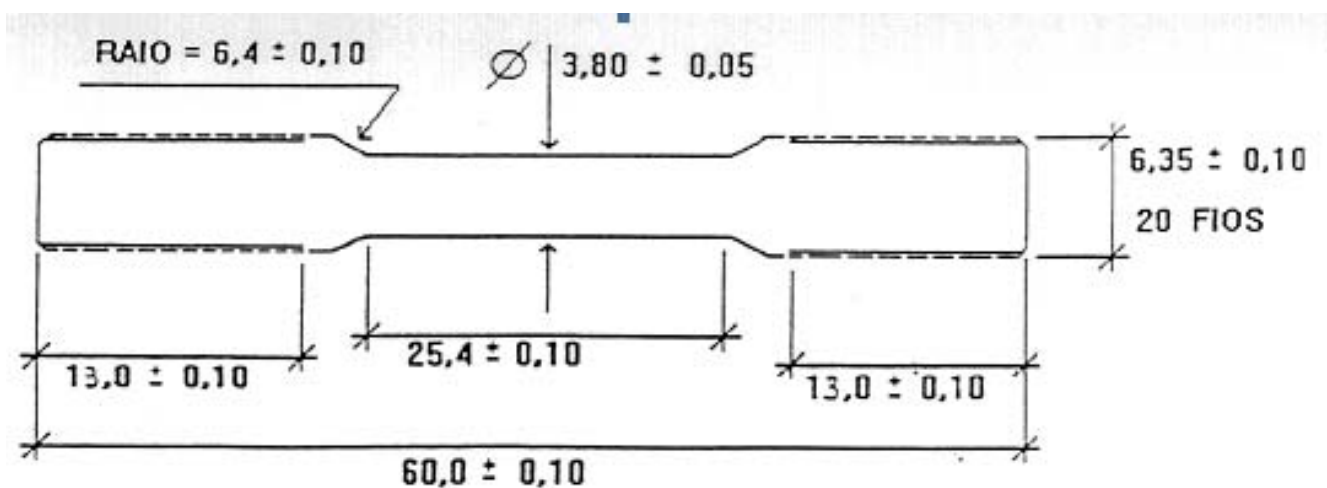


Figura 7: Desenho do corpo de prova utilizado para ensaios BTB

Antes da realização dos ensaios os corpos de prova foram lixados até a lixa de granulometria 600 e depois foram polidos. Depois, foram desengraxados e lavados com água destilada e álcool e secados por um fluxo de ar quente. No final esses corpos de prova foram medidos com a ajuda de um paquímetro após estes procedimentos.

4 – Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados, os resultados e a discussão dos mesmos referentes às permeações, depois resultados referentes às polarizações realizadas na solução de água do mar sintética, e na solução de tiosulfato de sódio. Por último serão apresentados os resultados referentes aos ensaios de tração (BTD) e de permeação realizados nas diferentes condições propostas.

4.1 – Curvas de Permeação

As amostras de aço inoxidável martensítico com 13% Cr e com aproximadamente 0,2% C, quando avaliados na solução de tiosulfato de sódio, apresentaram permeação por hidrogênio quando polarizados em um potencial catódico de -1200 mVecs. Os aços supermartensítico e duplex, contudo, não apresentaram permeação pelo hidrogênio conforme se pode observar na figura abaixo.

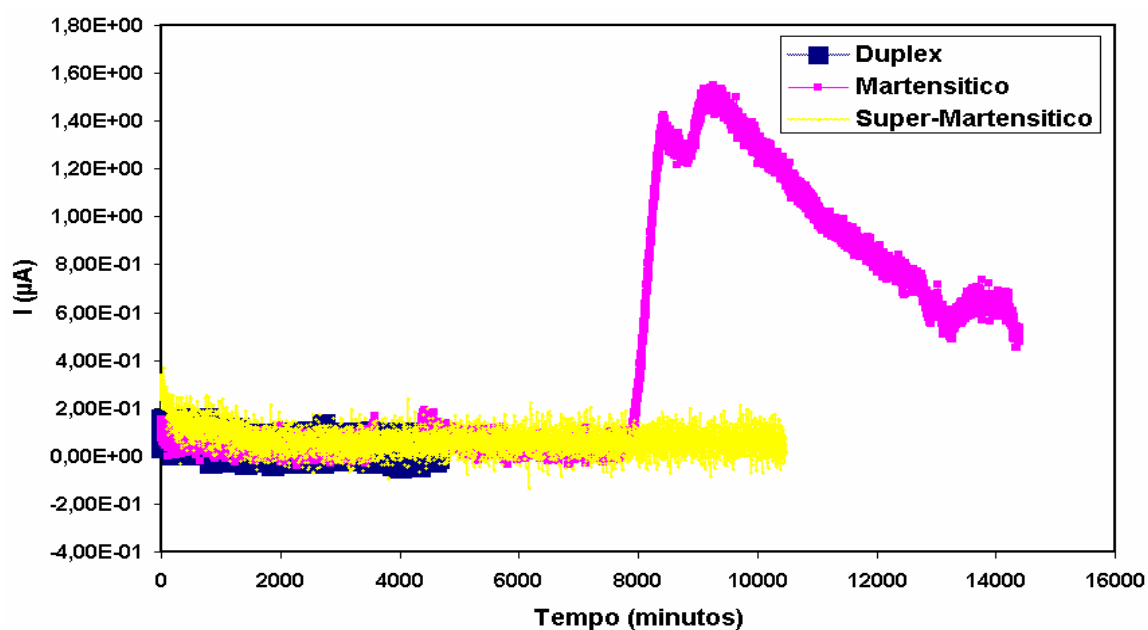


Figura 8-Resultados de ensaios de permeação de hidrogênio em solução de tiosulfato de Sódio

Resultados equivalentes, obtidos em água do mar sintética, podem ser vistos na figura 9. Nenhum dos três materiais apresentou corrente de permeação significativa quando ensaiado em um potencial catódico de -1200mVecs.

Os resultados de observação ao microscópio ótico das superfícies catódicas dos materiais após os ensaios de permeação em água do mar sintética podem ser vistos na figura 10. A formação de depósitos de cor branca foi constatada em todos os materiais, apresentando grande espessura e aderência variável.

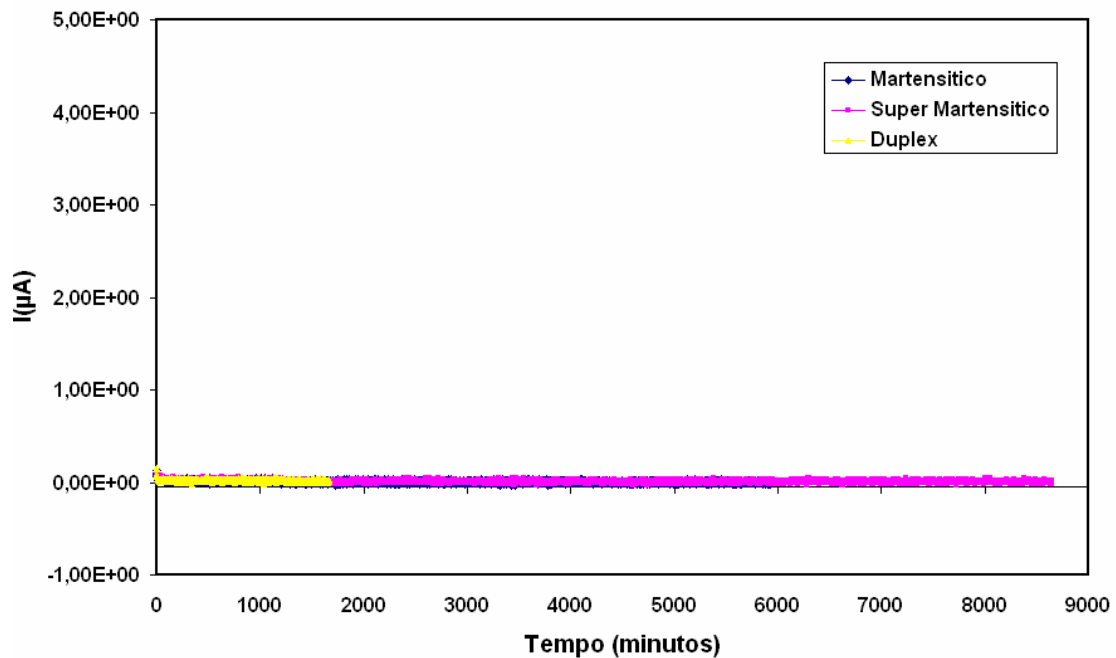


Figura 9- Resultados de ensaios de permeação de hidrogênio em água do mar sintética.

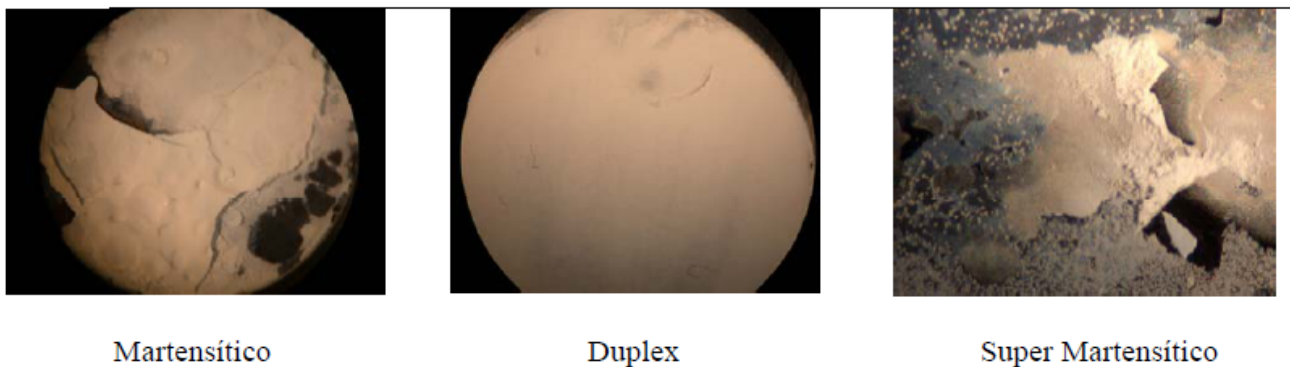


Figura 10- Superfície catódica dos corpos de prova após a realização dos ensaios de permeação de hidrogênio.

Os resultados mostraram que, na solução de tiosulfato, de sódio o aço duplex apresentou passivação estável, sem incidência de corrosão localizada. Seu potencial de eletrodo a circuito

aberto foi o mais elevado, porém não muito superior ao potencial observado para o aço supermartensítico. Os dois aços de estrutura martensítica apresentaram dissoluções ativas, induzidas pela acidez do meio. O aço martensítico, contudo, apresentou potencial a circuito aberto mais negativo, se comparado aos dois outros materiais. As curvas catódicas foram quase que superpostas, com mudanças de inflexão em potenciais próximos para os três aços, permanecendo apenas a diferença em termos de potencial de corrosão já mencionada. Pelas características dos sistemas, pode-se inferir que os processos catódicos envolvidos são de redução de hidrogênio em maior intensidade, do tiosulfato de sódio e do oxigênio contido no meio, menos intenso. Havendo um filme de passivação no caso do aço duplex, pode-se considerar que as reações catódicas envolvam também o processo de redução do filme passivo, que não se traduziu, contudo, em uma diferença no perfil das curvas de polarização catódica.

Para os três aços, o potencial de -1200mVecs, adotado nos ensaios de permeação, se situa abaixo da linha definida no diagrama E.pH como sendo de redução do hidrogênio. Isso implica em que a reação de redução de hidrogênio ocorre espontaneamente sobre a superfície metálica naquele potencial. A sobretensão imposta, entretanto, é bem maior para o aço duplex e supermartensítico se considerarmos os seus respectivos potenciais a circuito aberto. O fato de ter sido observada permeação significativa apenas no aço martensítico deve se relacionar, prioritariamente com as características microestruturais e composição química que devem ser investigadas em maior extensão. Porém, a diferença em termos de resposta eletroquímica entre os materiais deve ser também considerada. Diferenças de desempenho entre os dois aços de microestrutura equivalentes (martensítico e supermartensítico) foram relatada no trabalho de Small e Col, em meios ácidos nos com a presença de H_2S , com desempenho superior, em termos de resistência ao trincamento, para o aço supermartensítico.

4.2 – Curvas de Polarização

Foram levantadas as curvas de polarização catódica e anódica para os três materiais em estudo (13 Cr e S13Cr) e no aço inoxidável duplex em duas soluções, uma sendo de tiosulfato de sódio e outra água do mar sintética preparada segundo a Norma ASTM D1141. Estas curvas visam à caracterização do comportamento eletroquímico de cada material nas soluções estudadas. Para as soluções, os testes foram realizados utilizando-se uma célula eletroquímica de três eletrodos acoplada a um potenciostato. As figuras 11 e 12 mostram as curvas de polarização catódica e

anódica para os aços em estudo, respectivamente obtidos em solução tiossulfato e água do mar, com as densidades de corrente expressas em microamperes e potenciais em milivolts.

Os resultados mostraram que, na solução de tiossulfato, de sódio o aço duplex apresentou passivação estável, sem incidência de corrosão localizada. Seu potencial de eletrodo a circuito aberto foi o mais elevado, porém não muito superior ao potencial observado para o aço supermartensítico. Os dois aços de estrutura martensítica apresentaram dissoluções ativas, induzidas pela acidez do meio. O aço martensítico, contudo, apresentou potencial a circuito aberto mais negativo, se comparado aos dois outros materiais. As curvas catódicas foram quase que superpostas, com mudanças de inflexão em potenciais próximos para os três aços, permanecendo apenas a diferença em termos de potencial de corrosão já mencionada. Pelas características dos sistemas, pode-se inferir que os processos catódicos envolvidos são de redução de hidrogênio em maior intensidade, do tiossulfato de sódio e do oxigênio contido no meio, menos intenso. Havendo um filme de passivação no caso do aço duplex, pode-se considerar que as reações catódicas envolvam também o processo de redução do filme passivo, que não se traduziu, contudo, em uma diferença no perfil das curvas de polarização catódica.

Passando aos resultados de polarização obtidos em água do mar sintética, da figura 12, observa-se, em uma primeira aproximação, a existência de um estado passivo para os três materiais. Os potenciais de corrosão, nesse meio, passam a ser próximos para os dois aços do tipo martensítico, inferiores aos potenciais de corrosão do aço duplex em cerca de 350mV. A incidência de corrosão localizada foi constatada para os aços martensítico e supermartensítico em valores abaixo de 200mV_{ecs}, com potenciais de pite mais elevados para o aço supermartensítico, o que indica uma maior resistência a corrosão localizada. O aço duplex apresentou comportamento diverso, com passivação estável sem a ocorrência de corrosão localizada, o que se demonstra um comportamento superior no que se refere à resistência e corrosão localizada em água do mar sintética. No domínio catódico, observa-se que os valores de densidade de corrente catódica atingida são algumas ordens de grandeza inferiores àquelas observadas na solução de tiossulfato de sódio. Correntes elevadas são obtidas apenas para potenciais abaixo de -1100mV_{ecs}. Essa atividade catódica menos intensa é consequência do pH do meio e pode ser apontada, juntamente com a formação de depósitos sobre a superfície catódica dos aços estudados (vide figura 10), como o fator que levou a não existência de correntes de permeação significativas, como mostrado na figura 9. A

presença de depósitos constitui uma barreira física para o processo de redução e absorção de hidrogênio, atuando competitivamente ao longo do tempo com as reações catódicas.

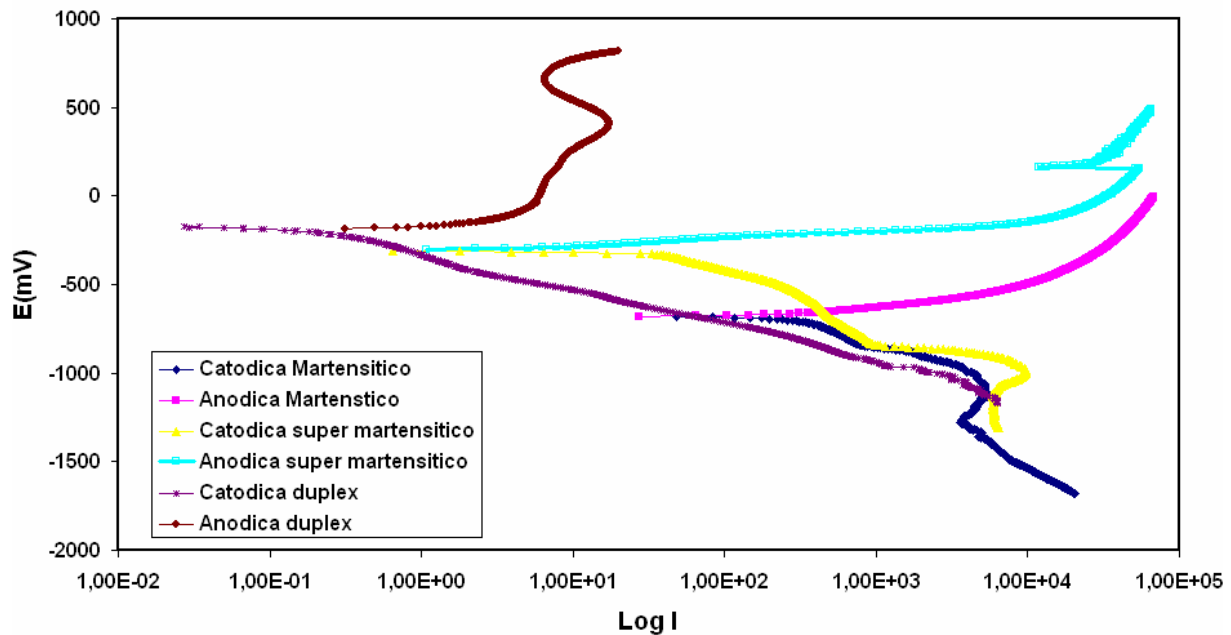


Figura 11- Curvas de polarização anódicas e catódicas em solução tiosulfato de sódio.

Densidades de correntes em $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

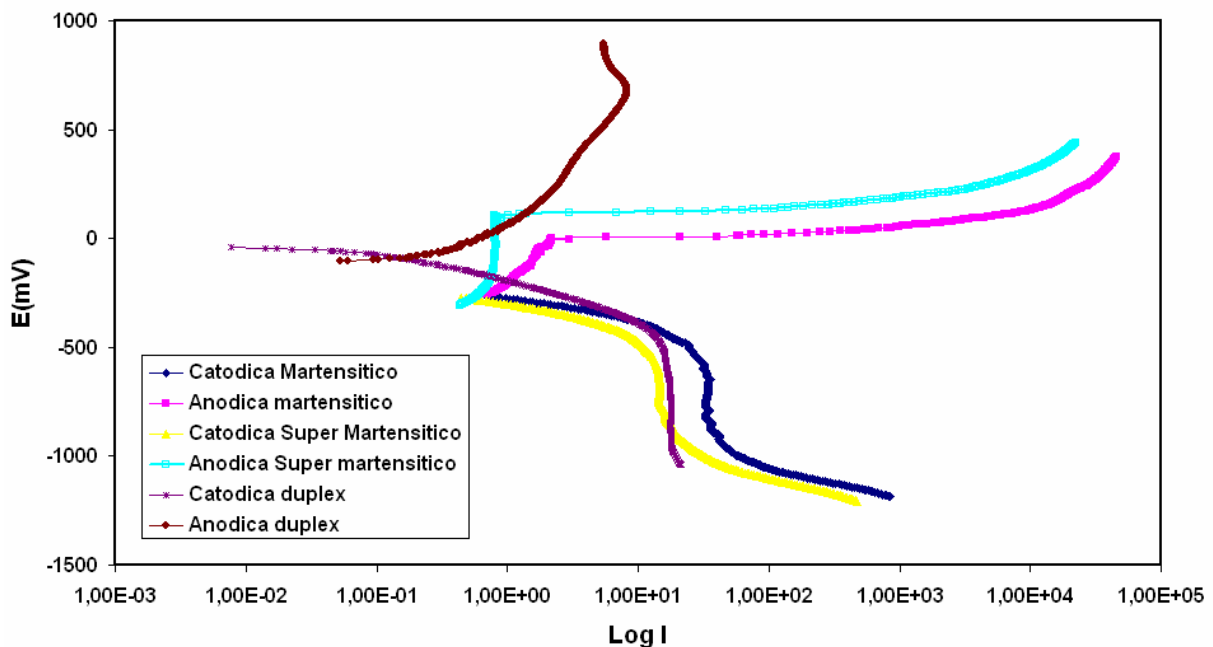


Figura 12 - Curvas de polarização anódicas e catódicas em solução água do mar sintética.

Densidades de correntes em $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

4.3 – Ensaios de tração sob baixa taxa de deformação

Os ensaios de tração sob baixa taxa de deformação foram realizados ao ar e em solução sintética de água do mar foram feitos a uma taxa de deformação de $2 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ aproximadamente. Os ensaios foram realizados a potencial constante, simulando-se uma condição de proteção catódica de $-1200 \text{mV}_{\text{ecs}}$, ou seja, caracterizando uma condição além do limites recomendados, em uma condição de superproteção catódica. Este ensaio foi realizado com os corpos-de-prova de tração no interior de uma célula de acrílico, onde foi colocado um eletrodo de referência de calomelano saturado, juntamente com um contra eletrodo de platina, compondo um sistema de polarização com corpo de prova de tração, que é o eletrodo de trabalho. A polarização do eletrólito foi feita com utilização de um potenciostato OMNIMETRA PG 05. Com isso pode ser observado os efeitos do hidrogênio na curva tensão. vs.deformação dos materiais, comparado-as com as curvas similares obtidas ao ar. Os resultados estão expressos em termos de deformação relativa, para se observar o efeito do potencial aplicado na perda de ductilidade provocada pela absorção de hidrogênio. Compararam-se também os tempos de ruptura observados em cada condição.

Após a realização dos ensaios de tração BTB, foram feitas observações das amostras testadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Com o uso do MEV foi possível observar a superfície de fratura dos corpos de prova e também a superfície externa destes, que permaneceu em contato com o eletrólito e sob polarização. A observação da superfície de fratura permitiu caracterizar o micro-mecanismo de fratura em cada condição. A observação da superfície lateral permitiu verificar a incidência de trincas secundárias que possam ter se formado, afetando a resposta mecânica dos materiais.

A figura 13 mostra as curvas tensão. vs. deformação obtidas para os dois materiais. Observa-se uma redução no alongamento total para ambos os aços quando ensaiados em água do mar sintética sob polarização catódica. Os resultados extraídos das curvas, em termos de tempo de ruptura – Tr e deformação final – Def% - podem ser vistos nas figuras 14 e 15.

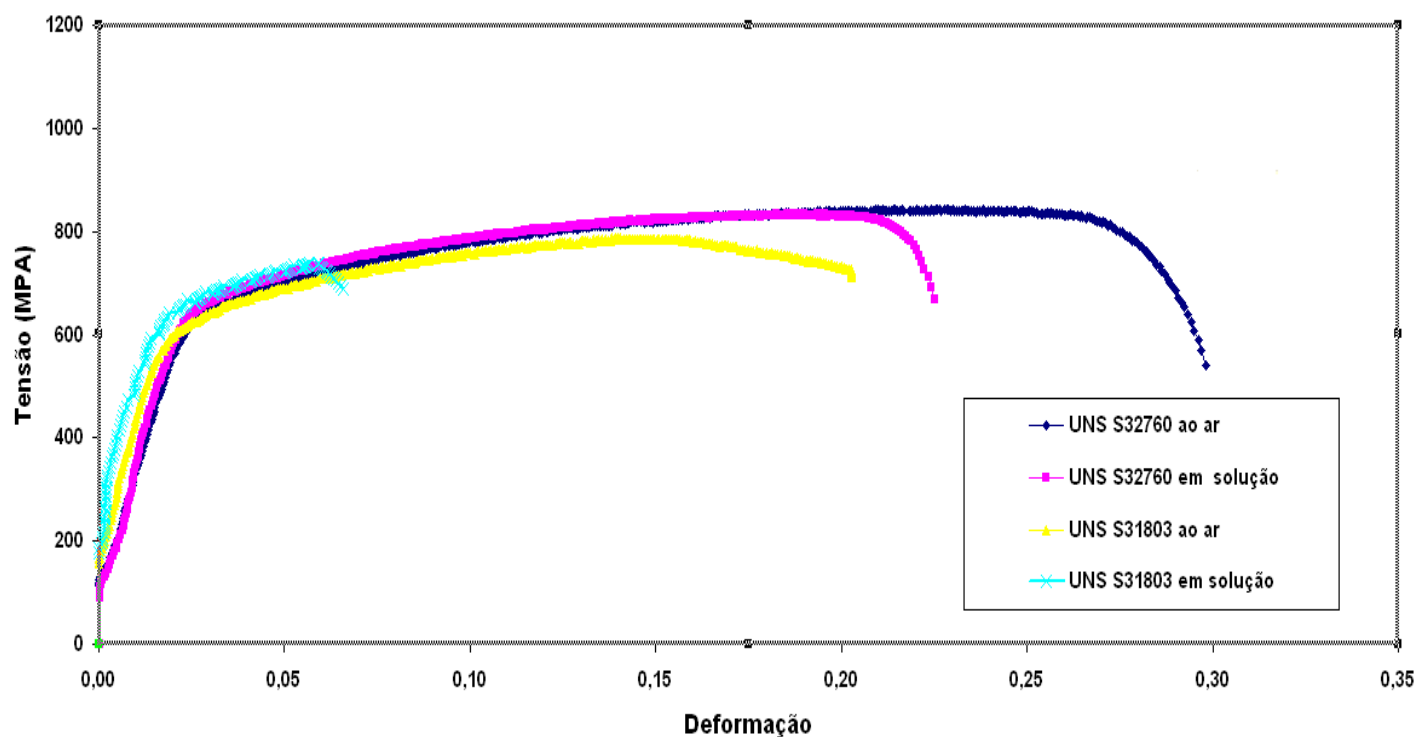


Figura 13 – Curvas tensão vs deformação obtidas nos ensaios de tração BTd.

Os resultados das observações feitas em microscopia eletrônica de varredura dos dois materiais, em diferentes condições de ensaio e diferentes condições de observação podem ser vistos nas figuras 16 a 25.

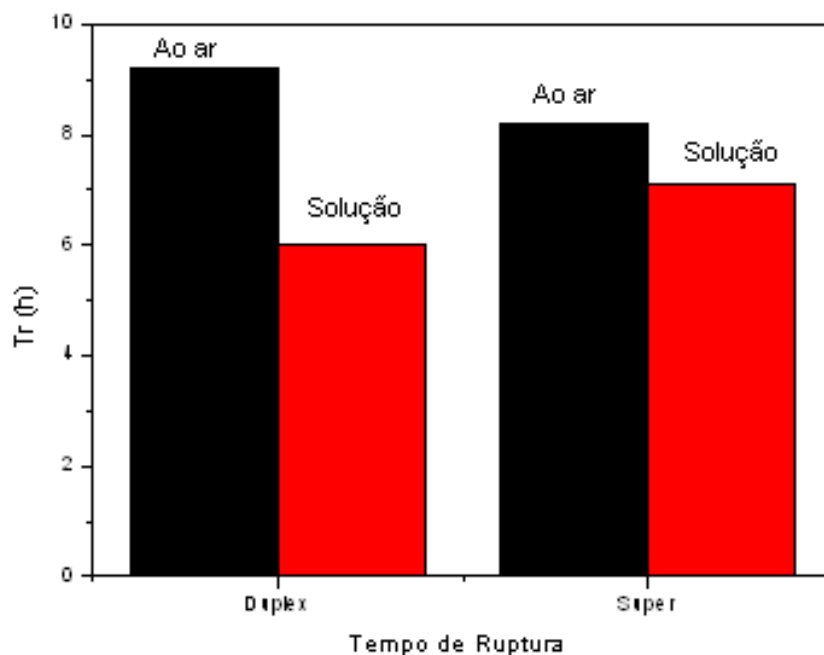


Figura 14 – Tempo de ruptura – Tr – extraídos das curvas tensão vs deformação obtidos nos ensaios de tração BTd.

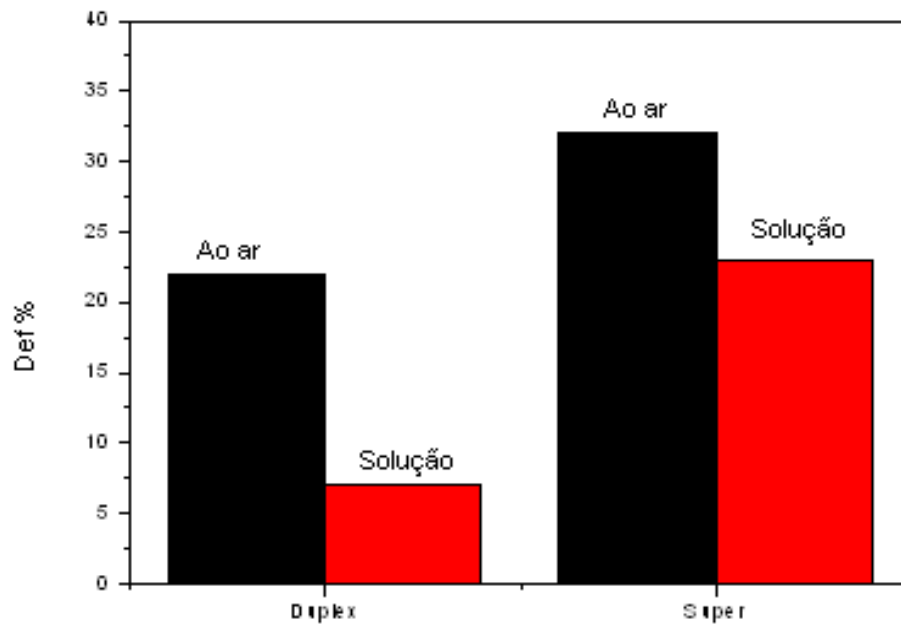


Figura 15 – Deformação final – Def% – extraídos das curvas tensão vs deformação obtidos nos ensaios de tração BTB.

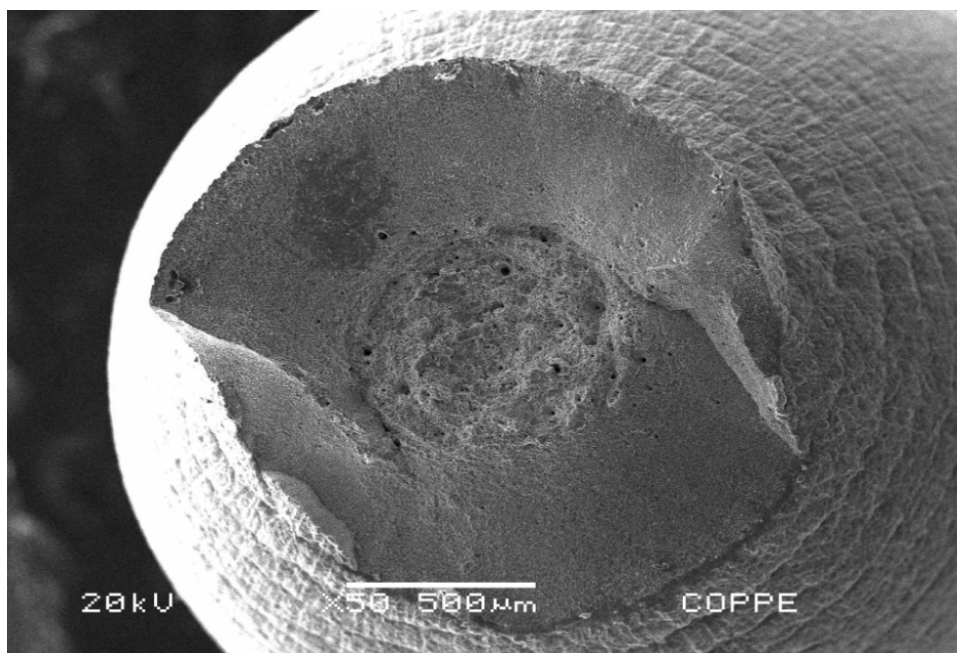


Figura 16 - Aço duplex S31803 ensaiado ao ar - aspecto geral da superfície de fratura – aumento 50X

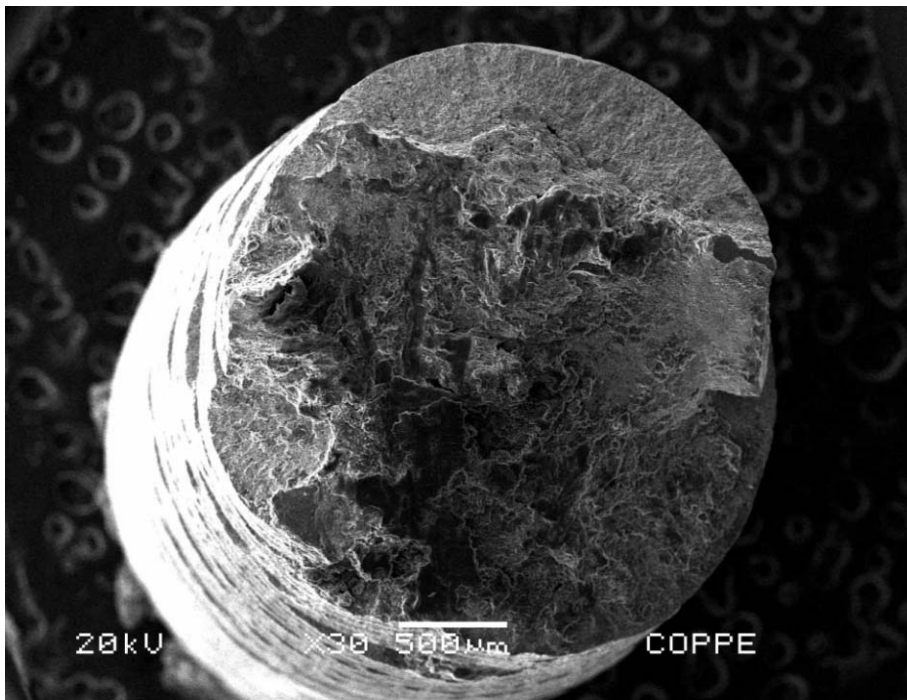


Figura 17 - Aço duplex S31803 ensaiado em água do mar sintética - aspecto geral da superfície de fratura – aumento 30X

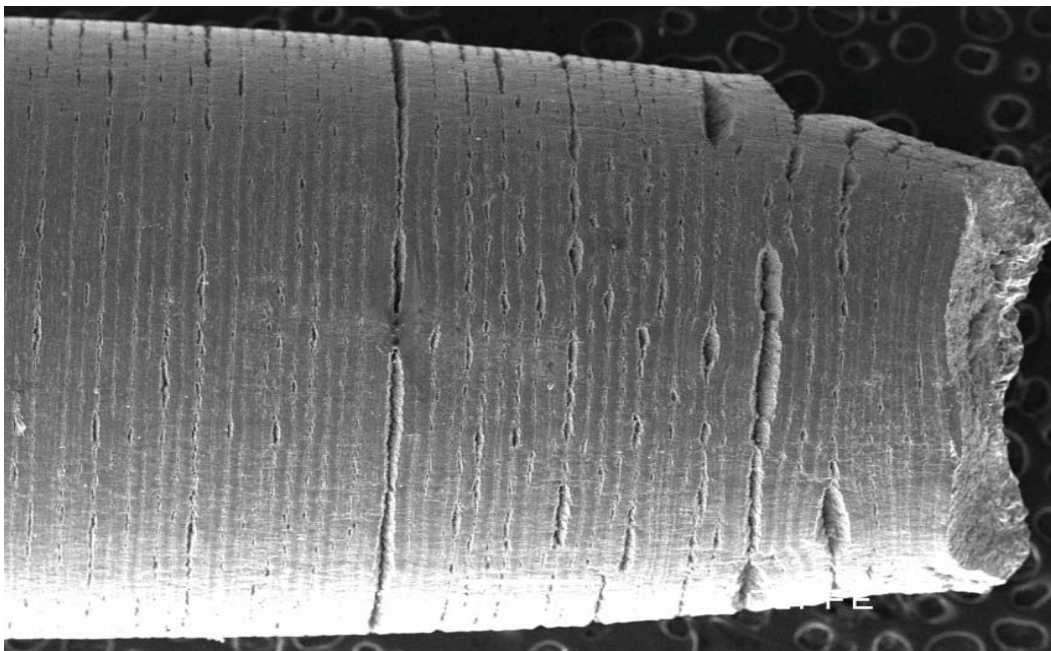


Figura 18 - Aço duplex S31803 ensaiado em água do mar sintética - aspecto da superfície lateral com trincas secundárias - aumento 30X.

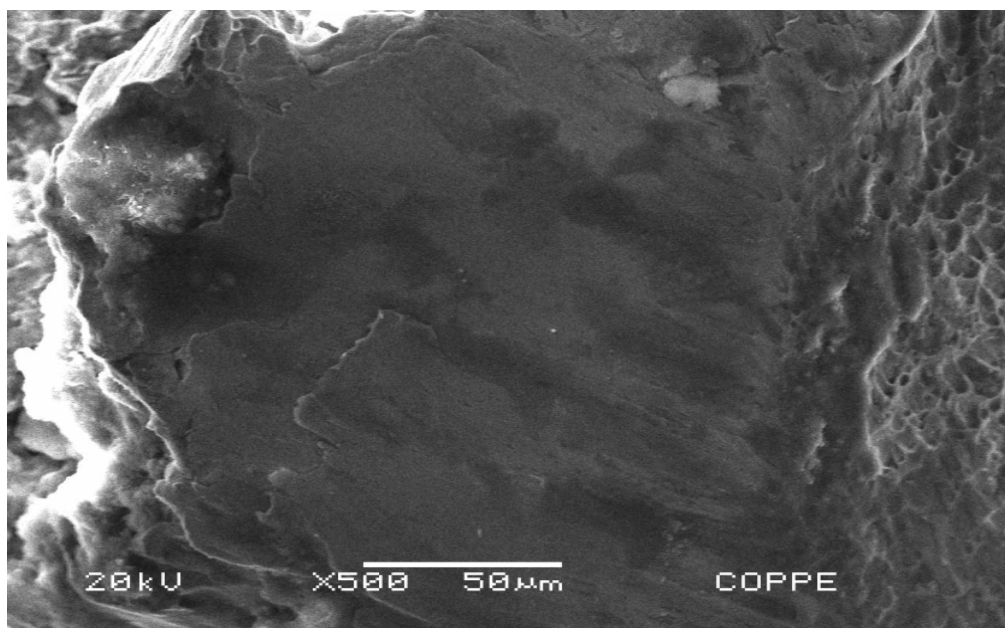


Figura 19 - Aço duplex S31803 ensaiado em água do mar sintética - superfície de fratura – aumento 500X

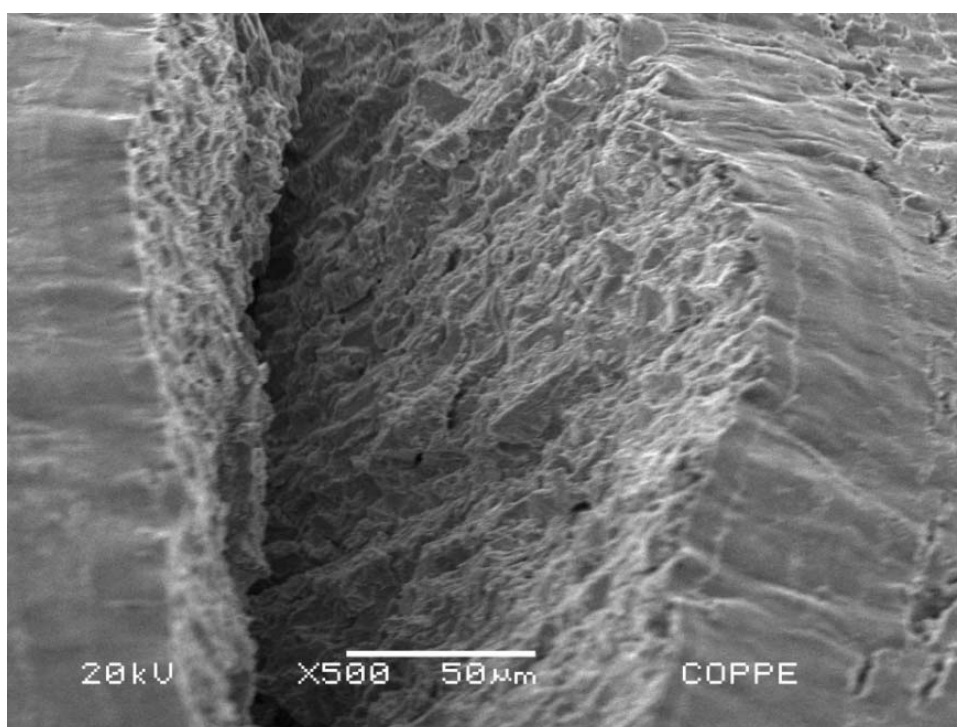


Figura 20 - Aço duplex S31803 ensaiado em água do mar sintética - aspecto da superfície lateral detalhe de trinca secundária-aumento 500X

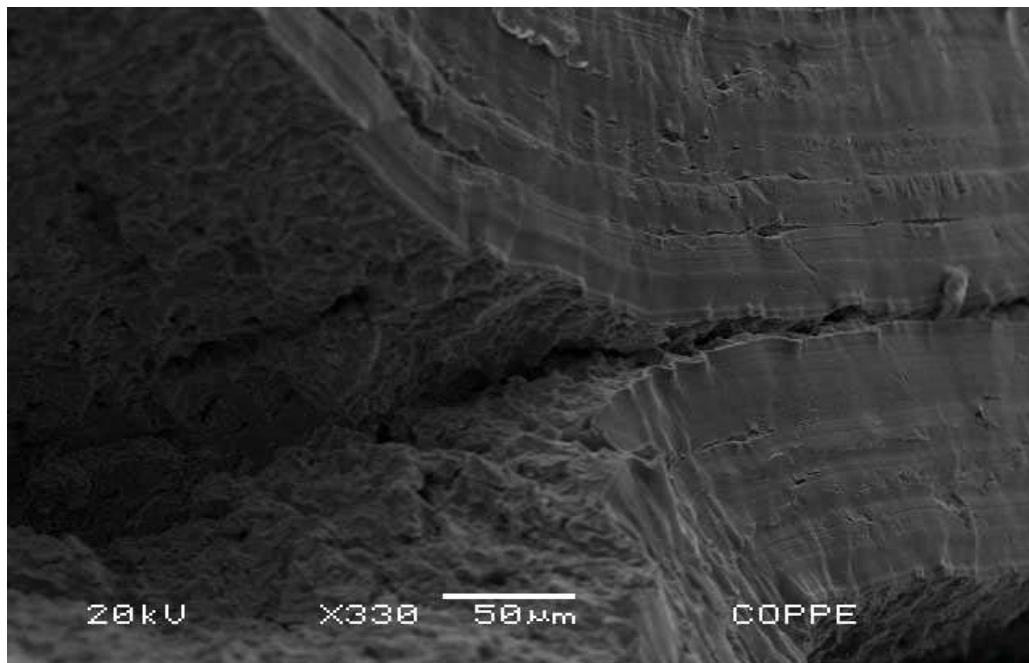


Figura 21 – Aço duplex S31803 ensaiado em água do mar sintética – aspecto da superfície lateral detalhada de trinca secundária obedecendo a um padrão supostamente micro estrutural – aumento 330X

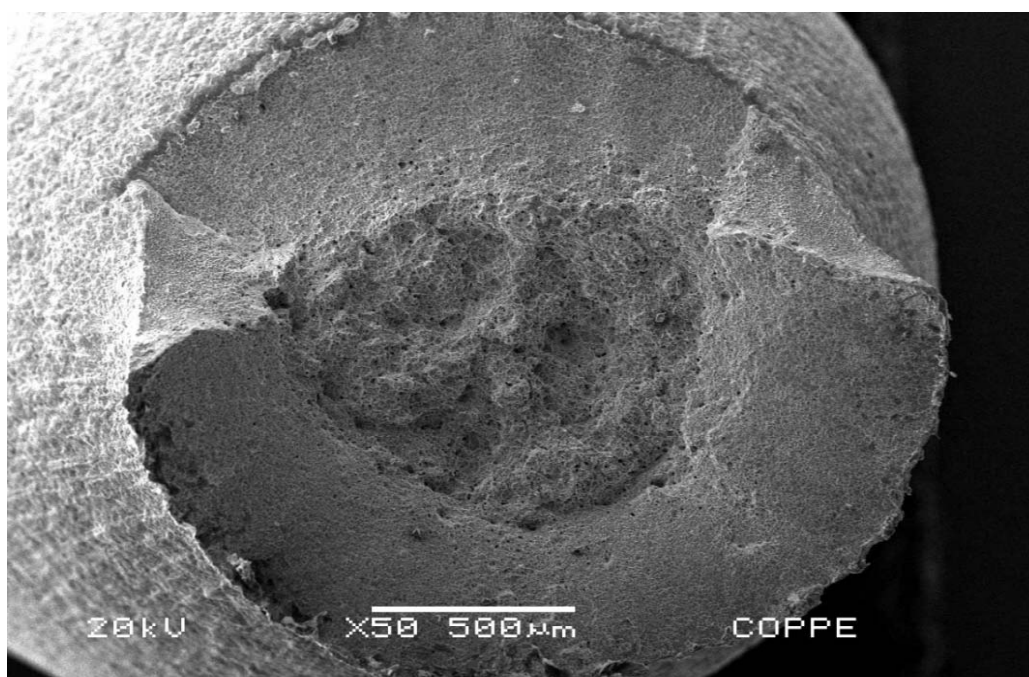


Figura 22 - Aço duplex S32760 – aspecto geral da superfície de fratura ao ar – Aumento 50X

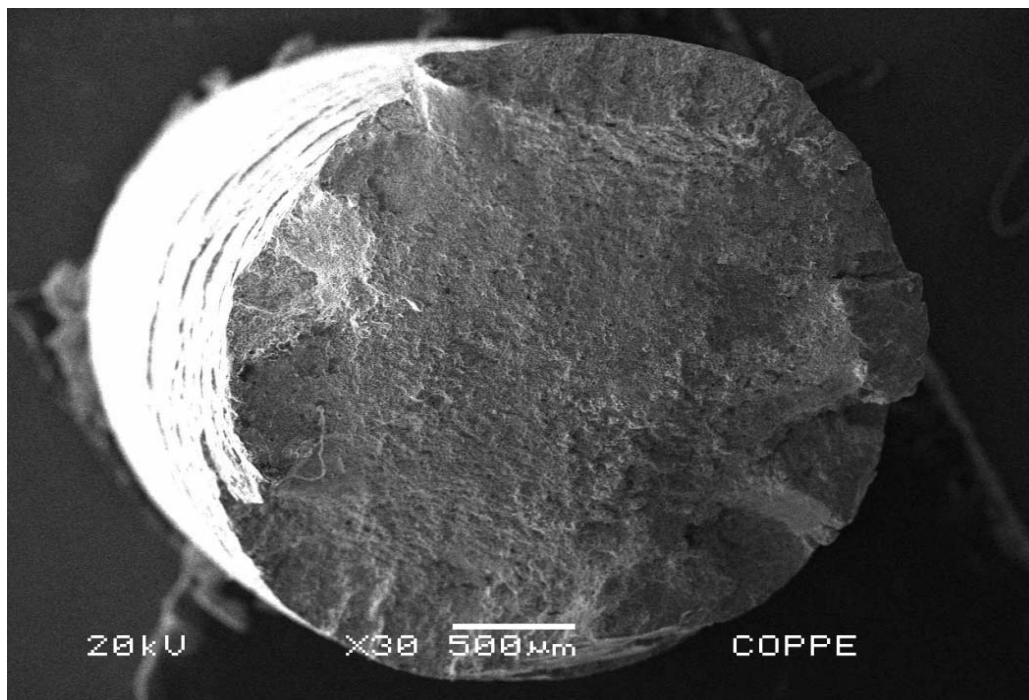


Figura 23 - Aço duplex S32760 – aspecto geral da superfície de fratura em água do mar sintética - Aumento 30X

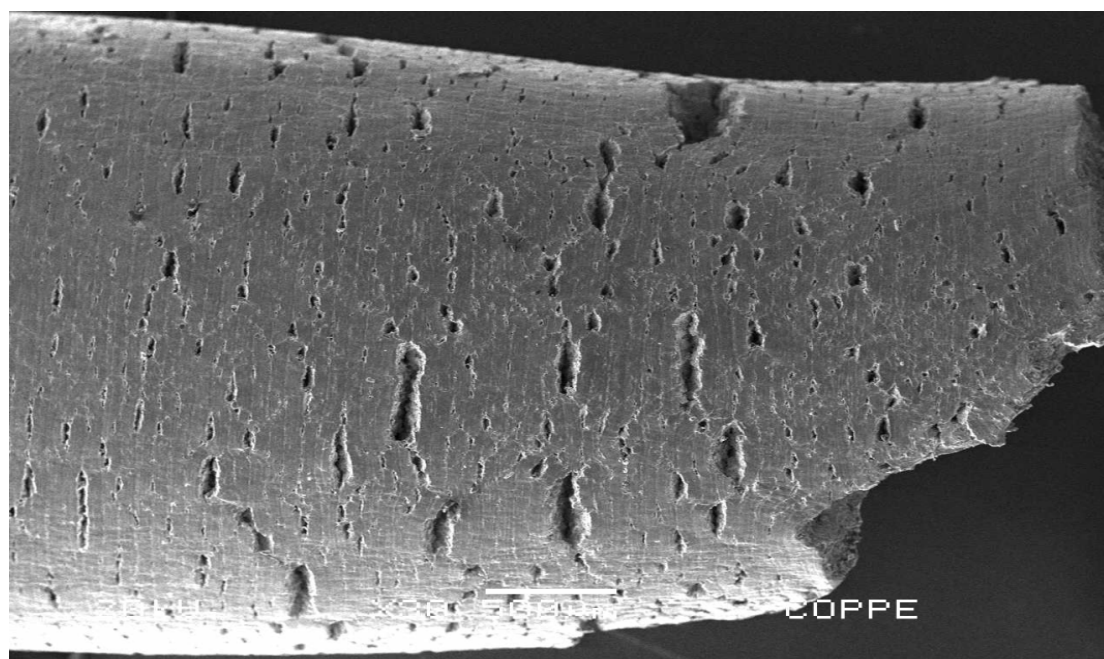


Figura 24 - Aço duplex S32760 – aspecto geral da superfície lateral contendo trincas secundárias após ensaio em água do mar sintética - Aumento 30X

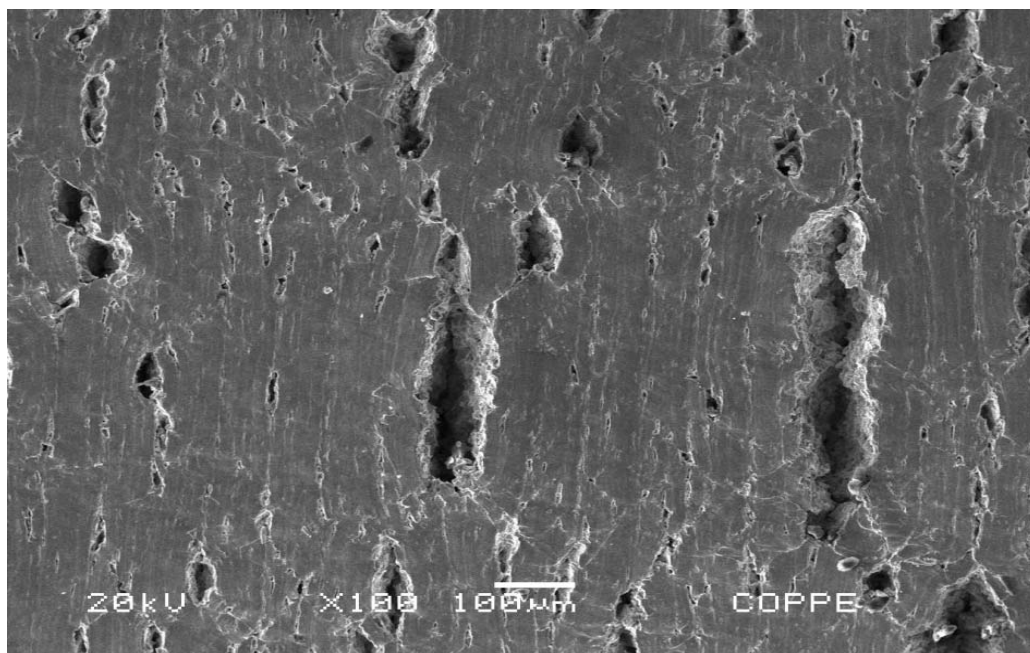


Figura 25 - Aço duplex S32760 – detalhe da superfície lateral contendo trincas secundárias após ensaio em água do mar sintética – Aumento 100X

A partir da figura 14, se observa que há uma redução no tempo de ruptura quando o material é ensaiado em água do mar sob polarização catódica. Essa redução é mais intensa para o aço duplex, comparativamente ao que se verifica para o aço superduplex. Considerando-se parâmetros normalizados, segundo propõe a norma ASTM G129, a redução é a 65,6% no primeiro caso e a 86,7% no segundo caso. No que se refere à perda de plasticidade os resultados são qualitativamente os mesmos, porém com uma indicação de maior severidade do meio. A redução normalizada nos valores de deformação total até a fratura corresponde a 31,8% no primeiro caso e 71,2% no segundo caso. Valores próximos a 100% indicariam imunidade ao trincamento induzido pelo meio nas condições testadas. Ambos os parâmetros remetem a uma menor resistência do aço duplex em termos comparativos e a uma confirmação da suscetibilidade ao trincamento induzido pelo hidrogênio em água do mar para os dois materiais na condição de superproteção catódica, ou seja, com o potencial eletroquímico de $-1200\text{mV}_{\text{ecs}}$

O entendimento do mecanismo de perda de resistência mecânica dos materiais tem como referencia inicial a observação feita por microscopia eletrônica de varredura, realizadas após os ensaios de tração BTB. Nas figuras 16 a 21 se tem as observações feitas para o aço S31803. Constata-se uma mudança na morfologia de fratura ao se comparar a figura 16 (fratura ao ar) com a

figura 17 (fratura em água do mar sintética). Além da menor redução de área se tem uma aparência diferenciada para a superfície de fratura do material ensaiado em água do mar. Pode-se identificar também a existência de trincas secundárias na superfície lateral. A formação de trincas secundárias no aço S31803 ensaiado em água do mar é mais evidente na figura 18, onde se mostra parte da superfície lateral de um dos corpos de prova. O aspecto diferenciado da superfície de fratura pode ser visto na figura 19, onde se tem uma morfologia típica de fratura por clivagem em um plano bem definido, não característico da morfologia de fratura ao ar do material. As figuras 20 e 21 apresentam observações feitas de algumas trincas secundárias, com maior aumento. Pode-se constatar que a localização das trincas tende a ser influenciada pelo padrão microestrutural do material, em função de diversos fatores, sendo um deles, provavelmente, a intensidade de deformação imposta a cada fase. Essa observação pode ser mais bem entendida pela análise da figura 21. Entretanto, o melhor entendimento desse mecanismo depende da realização de outros experimentos, atualmente em curso no Laboratório de Corrosão da COPPE.

Os resultados apresentados não permitem definir os fatores determinantes de uma maior ou menor suscetibilidade ao fenômeno de trincamento induzido pelo hidrogênio em aços inoxidáveis de estrutura duplex UNS S31803 e UNS S32760. Contudo, a identificação do hidrogênio como elemento fragilizante dos materiais tem como base as condições eletroquímicas adotadas nos ensaios de tração. No potencial imposto, as reações anódicas são suprimidas na interface metal/solução, intensificando-se as reações de redução, sendo a principal a reação de redução de hidrogênio. Trincamento induzido pelo hidrogênio em aços duplex são relatados em trabalhos anteriores realizados em soluções de tiosulfato de sódio (Moraes 1994) e (Ponciano et al 2009).

Efeitos de hidrogênio em condições similares às aquelas adotadas nesse trabalho foram também avaliados com o uso da técnica de permeação de hidrogênio (Ponciano et al 2009). Esse estudo revelou que, em água do mar sintética, sob polarização catódica, aços de estrutura duplex não apresentaram corrente de permeação de hidrogênio significativa. Uma confrontação com os resultados aqui descritos indicam que as estruturas duplex apresentam comportamento complexo no que se refere ao processo de hidrogenação, com diferentes capacidades de solubilização e permeação desse elemento em cada fase. Outro fator importante é a tendência a formação de filmes precipitados sobre a superfície polarizada catodicamente, que bloquearia, ainda que parcialmente, o fluxo de hidrogênio. Contudo, a formação de filmes observada nos ensaios de permeação de hidrogênio do trabalho anterior (Ponciano et al 2009) não se verificou nos ensaios de tração BTB. Dois fatores devem ter contribuído para essa diferença de comportamento. O primeiro, a existência

de um processo de deformação contínua da superfície, potencialmente responsável pela remoção de filmes eventualmente formados. O segundo fator de diferenciação é a duração dos ensaios, muito menor no caso dos ensaios de tração, levando a um tempo insuficiente para a formação de precipitados na superfície.

O resultado aqui mostrado constitui um primeiro passo para realização de um programa mais amplo de pesquisa voltado para avaliação da suscetibilidade ao trincamento induzido pelo ambiente em aços duplex. Para que, a partir de uma abordagem experimental, se possa melhor entender os mecanismos e fatores determinantes do trincamento induzido pelo ambiente de aços inoxidáveis duplex.

5-Conclusões:

(1) Na solução de tio sulfato de sódio, nas condições experimentais adotadas, não ocorre permeação de hidrogênio nos aços supermartensítico e duplex, ocorrendo, contudo no aço martensítico avaliado nas mesmas condições.

(2) Nos ensaios eletroquímicos na solução de tios sulfato de sódio observou-se que, em relação à curva anódica, ocorre dissolução ativa para os dois aços de estrutura martensítica e passivação estável, sem ocorrência de corrosão localizada, para o aço duplex.

(3) Nos ensaios eletroquímicos em água do mar sintética observou-se um comportamento passivo para os três aços. Contudo, apenas o aço inoxidável duplex se mostrou imune à corrosão localizada.

(4) Observou-se que em água do mar sintética não ocorre permeação de hidrogênio nos aços três na condição de polarização adotada. Esse efeito se deve provavelmente à formação de um depósito carbonato na superfície do aço que atenua o processo de redução de hidrogênio ou atua como barreira para a sua difusão.

(5) Constatou-se a suscetibilidade ao trincamento induzido pelo hidrogênio em aços dos tipos duplex S31803 e S32760 em água do mar sintética sob polarização catódica

(6) O trincamento ocorre em potenciais considerados excessivamente catódicos de acordo com as normas e recomendações técnicas referentes às condições de proteção desses materiais em água do mar

(7) O trincamento é induzido por ação do hidrogênio, sendo mais severo no aço duplex S31803 em comparação com o aço S32760.

6- Bibliografia:

- 1) ASM HANDBOOK V.13B, American Society for Metals, 2005
- 2) BERNHARDSSON, S., 1991. “The corrosion resistance of duplex stainless steels”. IN: Proc. Conf. Duplex Stainless Steels’91, Les Editions de Physique, Les Ulis Cedex, Beaune, França .
- 3) C.J.B.M. Joia, A.L.T. Small, J.A.C. Ponciano, R.D. Kane, Rapid Screening of Stainless Steels for Environmentally Assisted Cracking In H₂S/CO₂/Cl Environments Using The Slow Strain Rate Test, Materials Performance, USA, September 1997.
- 4) Callister, W.D. Ciência e Engenharia de Materiais uma Introdução; Editora LTC, 7ed, 2008.
- 5) Characterization of Low Temperature Ferrite/Austenite Transformations in the Heat Affected Zone of 2205 Duplex Stainless Steel Arc Welds - T.A. Palmer, J.W. Elmer, S.S. Babu, J.M. Vitek - The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Austenite Formation and Decomposition Chicago, IL, 2003
- 6) Corrosion in Water Treatment Units of Refineries – Jose Antonio Ponciano Gomes, Hermano Cezar Medaber Jambo, European Corrosion Conference 2005; EUROCORR 2005; Lisboa; 2005

- 7) Devanathan, H.A.V. and Stachursky, Z. - A Technique for the Evaluation of Hydrogen Embrittlement Characteristics of Electroplating Bathes, J. Electrochem. Soc., Vol.10, N°8, pp. 886-90, Aug. (1963).
- 8) D.S.Gelles, M.L. Hamilton Effects of Irradiation on low activation ferritic alloys, 1987
- 9) D. Hardie, E.A. Charles, A.H. Lopez, Hydrogen embrittlement of High Strength Pipeline Steels, Corrosion Science 48 (2006) 4378-4385
- 10) DUTRA, A. C., NUNES, L. P., “Princípios Básicos de Proteção Catódica”. In: McKlausen, Rio de Janeiro, Proteção Catódica – Técnica de Combate à Corrosão, 2 ed., capítulo 5, 1991.
- 11) Estudo dos Efeitos Fragilizantes Pelo Hidrogênio Nos Aços UNS-G41300 e UNS 31803 Através de Ensaioes BTDC Em Solução de Tiosulfato de Sódio – Flavio Dias de Moraes Dissertação de Mestrado COPPE-UFRJ – 1994
- 12) Estudo de Permeação de Hidrogênio em Aços Inoxidáveis - José Antônio da C. Ponciano Gomes, Jacqueline M. de Farias - 10 COTEC – Salvador, 2009
- 13) Estudo Preliminar de Trincamento sob Tensão de Aços Inoxidáveis Duplex em Água do Mar Sintética - José Antônio da C. Ponciano Gomes, Jacqueline M. de Farias - Intercoor 2010
- 14) F.D. Moraes, F.L. Bastian, J.A. Ponciano - Influence of dynamic straining on hydrogen embrittlement of UNS-G41300 and UNS-G41300 and UNS-S31803 Steels in a low H₂S Concentration environment. – Corrosion Science – 2003
- 15) F.D. Moraes - Estudo dos Efeitos Fragilizantes Pelo Hidrogênio Nos Aços UNS-G41300 e UNS 31803 Através de Ensaioes BTDC Em Solução de Tiosulfato de Sódio - Dissertação de Mestrado COPPE-UFRJ – 1994
- 16) GUNN, R., 1997. Duplex Stainless Steels (Microstructure, properties and applications). Abington Publishing.

- 17) HENKE, S.L. "Efeito da Soldagem Plasma Pulsada na Microestrutura e Resistência à Fadiga de um Aço Inoxidável SuperMartensítico" Tese de Doutorado-Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica-Universidade Federal do Paraná. Curitiba PR,2010
- 18) ISHIDA, MA., "Avaliação Comparativa de Barras Laminadas do Aço AISI 316L com e sem Tratamento Térmico de Solubilização". Dissertação de Mestrado-Programa de Pós – Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- 19) Influence of Dynamic Straining on Hydrogen Embrittlement of UNS-G41300 and UNS-G41300 and UNS-S31803 Steels in a low H₂S Concentration Environment. - Flavio Dias de Moraes, Fernando Luiz Bastian, Jose Antonio Ponciano Gomes - Corrosion Science – 2003
- 20) Jambo, H.C; Ponciano, J.A.C - Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steel in Water Treatment Units - 10 Middle East Corrosion Conference – Baharain - 2004
- 21) J. Cwiek, K. Nikiforov, Hydrogen Degradation of High-Strength Weldable Steels in Seawater.)
- 22) JUNIOR, R.C. SILVA, A.V. SILVA, R.R. MODENESE, P.J. "Caracterização de Juntas de Tubos Inoxidáveis Supermartensíticos Soldados com Consumíveis Superduplex 2509". Revista Abril, 2010.
- 23) KONDO, K., OGAWA, K., AMAYA, H., HIRATA, H., TAKABE, H., MIYAZAKI, Y., "Alloy Design of Super 13Cr Martensitic Stainless Steel (Development of Super 13 Cr Martensitic Stainless Steel for Line Pipe). Belgium, 1999.
- 24) LEFFLER, B., "Stainless Steels and Their Properties" Acesso ao site: 27-10-2013
- 25) Metallurgical Evaluation of Cast Duplex Stainless Steels and Their Weldments - Songqing Wen Carl D. Lundin Greg Batten - U. S. Department of Energy - Award Number - DE-FC07-00 ID13975 – 2005.

- 26) MARCHEBOIS, H., LEYER, J., ORLANS-JOLIET, B., "SSC performance of a Super 13%Cr Martensitic Stainless Steel for OCTG: Three-Dimensional fitness-for-purpose mapping according to pH₂S, pH and Chloride". Nace International. Paper NACE 07090, 2007.
- 27) M.A.V. Devanathan and Z. Stachurski, Proc. Roy. Soc., A270, 90 (1962)
- 28) Norma ASTM D114, Standard Practice for Preparation of Substitute Ocean Water
- 29) NILSSON, J-O, 1992. "Superduplex stainless steels" Materials Science and Technology
- 30) OLIVEIRA, J.R. 2010, "Análise Eletroquímica de Ligas Resistentes à Corrosão submetidas a Condições Supercríticas"
- 31) ORIANI, R.A., "Hydrogen Embrittlement of Steels", Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, A.M.S., Eds. R. Gibala e R.F. Hehemann, pp.43-59, (1984).
- 32) Olden, V.; Thawlow, C.; Johnsen, R; Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels materials design, n.29, pp.1934-1948, 2008.
- 33) Pablo Teodoro Siqueira 2006 "Estudo do Efeito do Tiosulfato de Sódio em solução NS4 Padrão para a Geração de H₂S Encontrado na Presença de Bactérias Redutoras de Sulfato.
- 34) PANOSSIAN, Z, "Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas"-1993
- 35) POURBAIX, M., Atlas D'Équilibres Électrochimiques a 25 °C, Paris, Publication du Centre Belge D'Étude de la Corrosion (CEBELCOR), 1963

- 36) Pardal, J. M.;* Tavares, S. S. M.; Ponzio, E. A.; Schmitt, V. M Uma Revisão da Resistência à Corrosão em Aços Inoxidáveis Duplex e Superduplex

- 37) RAMIREZ, J. E., "Weldability Evaluation of Supermartensitic Stainless Pipe Steels" Welding Journal. vol. 86, p. 125-132, 2007.

- 38) RODRIGUES, C. A. D., LORENZO, P. L., SOKOLOWSKI, A., BARBOSA, C. A., ROLLO, J. M. D. A., "Titanium and Molybdenum Contented in Supermartensitic Stainless Steel", 2007

- 39) ROZNOVSKÁ, G., VODÁREK, A., KORCAK, A., TVRDY, M., "The Effect of Heat Treatment on Microstructure and Properties of a 13Cr6Ni2.5Mo", 2005

- 40) Roberge, P. R., Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1999

- 41) Stress Corrosion Cracking of Duplex Stainless Steel in Water treatment Units – Hermano Cezar Medaber Jambo ; Jose Antonio Ponciano Gomes, - 10 th Middle East Corrosion Conference; Volume:1; 10th Middle East Corrosion Conference; Bahrain – 2004.

- 42) Small, A. L. T., - Estudo da Corrosão Sob Tensão E Fragilização Pelo Hidrogênio Em Aços Inoxidáveis Martensíticos e Austeno-Ferrítico Através de Ensaio de tração BTB – Dissertação de Mestrado COPPE-UFRJ - 1996.

- 43) SHIMOTO, M., TAKASHIMA, K., HIGO, Y., INAMURA, T., MYEONG, H., "Formation of nanosized martensite particules in stainless steels", 2001.

- 44) SEDRIKS, A. J., 1996. Corrosion of stainless steel. Ed. John Wiley & Sons Inc, 2ª edição, EUA

- 45) SENATORE, M., FINZETTO, L., PEREA, E., 2007. “Estudo comparativo entre os aços inoxidáveis duplex e os inoxidáveis AISI 304L/316L”
- 46) Siqueira, P.T., Estudo do Efeito do Tiosulfato de Sódio em Solução NS4 Padrão para Geração de H₂S Encontrado na Presença de Bactérias Redutoras de Sulfato. Projeto Final de Formatura, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.
- 47) The Development of Qualification Standards for Cast Duplex Stainless Steel - Steven W. Russel Carl D. Lundin - U. S. Department of Energy - Award Number - DE-FC07-00 ID13975 – 2005
- 48) Terada, M.; Padilha, A.F.; Simões, A.M.P.; De Melo, H.G.; Costa, I. Use of SECM to study the electrochemical behaviour of DIN 1.4575 superferritic stainless steel aged at 475°C. *Materials and Corrosion*, v.60, 2009.
- 49) TROIANO, A.R., “The Role of Hydrogen and Other Interstitials in Mechanical Behavior of Metals”, *Trans.AIME*, vol 52, pp. 54-80, (1960).
- 50) UEDA, M., TAKABE, H., AMAYA, H., KONDO, K., OGAWA, K., HIRATA, H., MIYAZAKI, Y., “Corrosion Performance of Super 13 Cr Martensitic Stainless Steel (Development of Super 13Cr Stainless Steel for Line Pipe). *Supermartensitic Stainless Steel*. Brussels, Belgium, 1999,
- 51) Uhlig, H.H., *Uhlig’s Corrosion Handbook*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2000
- 52) VIYANT, E., “Numerical Simulation of Hydrogen Assisted Cracking in Supermartensitic Stainless Steel Welds”, 2005
- 53) V.S.Gomes-Avaliação da susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio dos aços de alta resistência, protegidos catodicamente, utilizados na indústria do petróleo. (2008)

